

**Zur Kenntnis von
Aminoalanen und -Gallanen**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Peter Konrad
aus Kempten

Marburg 1968

Zur Kenntnis von Aminoalanen und -Gallanen



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Peter Konrad

aus Kempten

Marburg 1968



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 24.6.1968

Tag der mündlichen Prüfung: 6.7.1968

Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

Mitberichterstatter: Prof.Dr.C.Mahr

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1964 bis August 1965 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München, daran anschließend bis Oktober 1967 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg, unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. Meinem Lehrer gilt mein Dank dafür, daß er mich zu dieser Arbeit und ihren Ergebnissen hinführte, sowie für die ständige geistige und materielle Unterstützung, die er mir dabei gewährte.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
I Einführung und Aufgabenstellung.....	I
2 Beschreibung der Ergebnisse.....	5
2.I Darstellung und Eigenschaften von Dialkyl- amino-alanen und -gallanen.....	5
2.I.I Allgemeines.....	5
2.I.2 Dialkylamino-alane.....	7
2.I.2.I Diisopropylamino-alane.....	7
2.I.2.2 Tri(morpholino)-alan.....	9
2.I.2.3 Bis(dimethylamino)-methyl-alan	10
2.I.3 Dialkylamino-gallane.....	12
2.I.3.I Allgemeines.....	12
2.I.3.2 Tris(dimethylamino)-gallan und Bis(dimethyl- amino)-chloro-gallan.....	15
2.I.4 Zur Struktur der Aminoalane und -gallane...	18
2.I.4.I Allgemeines.....	18
2.I.4.2 PMR-Untersuchungen.....	21
2.I.4.3 IR-Untersuchungen.....	26
2.I.4.4 Massenspektren.....	30
2.2 Reaktionen von Aminoalanen und -gallanen mit Schwefelkohlenstoff.....	35
2.2.I Allgemeines.....	35
2.2.2 Dithiocarbaminato-alane und -gallane	36
2.3 Zur Reaktion von Tris(dimethylamino)-alan mit Carbonylverbindungen.....	39

	Seite
2.3.1 Allgemeines.....	39
2.3.2 Die Reaktion von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit Ketonen und Aldehyden.....	40
2.3.3 Die Reaktion von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit Diketonen	41
2.3.4 Die Reaktion von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit Benzoin..	45
2.3.5 Die Reaktion von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit Carbon- säureestern.....	47
2.4 Zur Reaktion von Amiden mit Halogeniden der III. Gruppe des Periodensystems.....	50
2.4.1 Allgemeines.....	50
2.4.2.1 Zur Reaktion von Dialkylaminoalanen mit AlBr_3 und GaCl_3	50
2.4.2.2 Struktur der "Addukte".....	51
2.4.3 Zur Reaktion von Dialkylaminoboranen mit AlBr_3 und GaCl_3	53
2.4.3.1 Allgemeines....	53
2.4.3.2 Ergebnisse.....	54
2.4.3.3 Strukturen.....	55
2.4.3.4 Chemisches Verhalten und Thermolyse.....	60
2.5 Massenspektrometrische Untersuchungen an Aminoboranen.....	65
2.5.1 Allgemeines.....	65
2.5.2 Der Abbau der Aminoborane im Massen- spektrometer.....	66
2.6 Zur Reduktion von Bis(dialkylamino)- chloro-alanen.....	70

	Seite
2.6.I Allgemeines.....	70
2.6.2 Enthalogenierung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlCl}$ mit Na/K-Legierung.....	71
2.6.3 Enthalogenierung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlCl}$ mit Na ₂ -Tetraphenyläthylen.....	73
2.6.3.I Allgemeines.....	73
2.6.3.2 Ergebnis.....	74
2.6.4 Die Thermolyse von Bis(dimethylamino)- alan.....	78
2.6.4.I Allgemeines.....	78
2.6.4.2 Ergebnis.....	78
2.7 Reaktionen von "GaCl ₂ " mit Alkalimetall- amiden.....	79
2.7.I Allgemeines.....	79
2.7.2 Ergebnis.....	79
2.7.3 Diskussion.....	80
2.8 Umsetzungen von Dimethylaminoalanen mit Tetrakis(dimethylamino)-diboran (4).....	82
2.8.I Allgemeines.....	82
2.8.2 Zur Reaktion von B ₂ (NMe ₂) ₄ mit (NMe ₂) ₂ AlCl	83
2.8.3 Struktur von Cl ₂ Al ₂ (NMe ₂) ₂ (NMe).....	84
2.8.4 Diskussion.....	89
2.8.5 Reaktion von B ₂ (NMe ₂) ₄ mit Al(NMe ₂) ₃	91
2.8.6 Reaktion von Al ₂ Me ₆ mit B ₂ (NMe ₂) ₄	91

	Seite
3	Beschreibung der Versuche..... 95
3.1	Apparative Hilfsmittel und Analysen- methoden..... 95
3.2	Ausgangspräparate..... 96
3.3	Darstellung von Dialkylamino-alanen und -gallanen..... 97
3.4	Reaktion von Aminoalanen und -gallanen mit Schwefelkohlenstoff..... 110
3.5	Zur Reaktion von Tris(dimethylamino)- alan mit Carbonylverbindungen..... 113
3.6	Zur Reaktion von Amiden mit Halogeniden der III. Hauptgruppe des Periodensystems 121
3.7	Enthalogenierungen von Bis(dialkylamino) -chloro-alanen..... 129
3.8	Reaktionen von "GaCl ₂ " mit Alkalimetall- amiden..... 136
3.9	Umsetzungen von Dimethylaminoalanen mit Tetrakis(dimethylamino)-diboran (4)..... 139
4	Zusammenfassung..... 148
5	Anhang, Massenspektren von Aminoboranen. 151
6	Literaturverzeichnis..... 159

I Einführung und Aufgabenstellung

Von dem leichteren Homologen des Aluminiums, dem Bor sind schon lange Subverbindungen, d.h. Verbindungen mit kovalenter Bor-Bor-Bindung bekannt ¹⁾. Insbesondere seit 1960 wurde vor allem durch die Anwendung einer "Wurtz'schen Synthese" nach (I) zahlreiche neue Dibor-



verbindungen synthetisiert ²⁻⁷⁾. Als stabilisierendes Element für die B-B-Bindung hat sich hierbei die Dialkylamino-Gruppe bewährt, was einerseits auf der Möglichkeit π -Bindungen mit dem Bor einzugehen, zum anderen aber auch auf einer guten sterischen Abschirmung der Boratome beruht.

Ziel dieser Arbeit war, zu untersuchen, ob nicht auch ähnliche Verbindungstypen vom Aluminium und Gallium erhalten werden können, d.h. es sollte der Frage nach der Existenz von Verbindungen mit kovalenten Al-Al- bzw. Ga-Ga-Bindungen nachgegangen werden. Dabei konnte eine analoge Stabilisierung wie bei den Diborderivaten bei Dialan-Verbindungen Al_2X_4 nicht ohne weiteres erwartet werden, da man bei den Aminoalanen ⁸⁻¹²⁾ bisher keine Anzeichen für eine π -Bindung zwischen Al und N fand, im Einklang mit der "Doppelbindungsregel". So sind die Aminoalane nur in Ausnahmefällen monomer. Dimerisation oder Trimerisation erfolgt über koordinative Al-N-Bindungen, wobei die d-Orbitale der Al-Atome an der Bindung beteiligt

sein mögen. Durch diese Polymerisation erfahren die Al-Atome eine formal negative Aufladung, was im Falle von Dialanderivaten, gleichartiges Polymerisationsverhalten vorausgesetzt, zu einer sehr ungünstigen Ladungsverteilung führen würde (gleichnamige Aufladung benachbarter Al-Atome). Wenngleich der elektronische Effekt der Dialkylaminogruppe (insbesondere bei kleiner Alkylgruppe) wohl kaum eine stabilisierende Wirkung auf eine Al-Al-Bindung haben würde, so gaben wir dem sterischen Effekt sperriger Dialkylaminogruppen auf eine derartige Bindung doch gewisse Chancen.

Beim Element Gallium schien die Ausgangsposition bezüglich der Synthese von Subverbindungen günstiger. Seit längerem ist hier das Ga_2Cl_4 ¹³⁾ bekannt, das zwar im festen Zustand als $\text{Ga}^+[\text{GaCl}_4]^-$ ¹⁴⁻¹⁶⁾ zu beschreiben ist, doch legt die Tatsache, daß Ga_2Cl_4 in Benzol ^{17,18)} gut löslich ist nahe, daß in der Lösung nicht nur Ionenpaare $[\text{Ga}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ vorliegen, sondern auch ein $\text{Cl}_2\text{Ga-GaCl}_2$ mit kovalenter Ga-Ga-Bindung. So wird auch für die in neuerer Zeit untersuchten Verbindungen vom Typ $\text{K}_2[\text{Me}_3\text{Ga-GaMe}_3]$ trotz ungünstiger Polaritäten der Bindungen eine kovalente Ga-Ga-Bindung gefordert ¹⁹⁾.

Prinzipiell bieten sich außer den Dialkylaminogruppen noch zahlreiche weitere Substituenten zur Synthese von Verbindungen des Typs Al_2X_4 bzw. Ga_2X_4 an. Die R_2N -Gruppe hat

aber gegenüber den meisten anderen den Vorteil, daß man eine große Selektion an R treffen kann, ferner daß die Bindungen thermodynamisch recht stabil sind und der Reaktivitätsabfall zu X=Halogen noch beträchtlich genug ist, um die "Wurtz-Typ Reaktion" mit Aussicht auf Erfolg anwenden zu können.

Da bei Beginn der Untersuchungen im Falle des Aluminiums nur wenige, im Falle des Galliums jedoch überhaupt keine geeignet erscheinenden Dialkylamino-Verbindungen beschrieben waren, bestand die erste Aufgabe der Untersuchung in der Synthese solcher Verbindungen (Abschnitt 2.1), deren Chemie dann etwas näher untersucht wurde, als sich herausstellte, daß das ursprüngliche Ziel wenig Aussicht auf Erfolg zeitigte. Untersucht wurde dabei insbesondere das Verhalten von Aminoboranen gegenüber Verbindungen die eine polare Doppelbindung enthalten (Abschnitte 2.2, 2.3).

Bei Versuchen, Dialkylamino-chloro-gallane durch Ligandenaustausch aus GaCl_3 und $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ zu synthetisieren kam es zur Konfrontierung mit Addukten zwischen den Aminoboranen und dem Galliumchlorid (Abschnitt 2.4), deren thermisches Verhalten schließlich zu einer systematischen massenspektrometrischen Untersuchung von Aminoboranen (Abschnitt 2.5) führte.

Da die Stabilitätschancen für eine kovalente Al-B-Bindung größer als für eine Al-Al-Bindung erschien, wurde die Reaktion von Dialkylaminoalanen mit Tetrakis(dimethylamino)-diboran untersucht (Abschnitt 2.8), die uns einen Zugang zu dieser ebenfalls noch unbekannten Verbindungsklasse eröffnen sollte.

Das Schwergewicht der Untersuchungen verlagerte sich also mit dem Fortgang der Arbeiten in zunehmendem Maße auf andere Probleme, weil das ursprüngliche Ziel zu hoch gesteckt war und die dafür erforderlichen experimentellen Grundlagen erst erarbeitet werden mußten.

2 Beschreibung der Ergebnisse

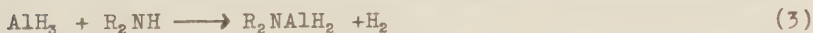
2.I Darstellung und Eigenschaften von Dialkylamino- -alanen und -gallanen

2.I.I Allgemeines

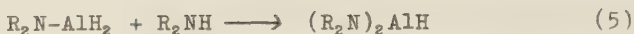
Zunächst sollen kurz die bisher bekannten Methoden zur Gewinnung von Dialkylamino-alanen $(R_2N)_{3-n}AlX_n$ beschrieben werden. Näheres findet sich in "Übersichtsartikeln von H.Nöth und E.Wiberg ²⁰⁾ bzw. von I.K.Ruff ^{II)}. Im wesentlichen führen zwei Wege zur Gewinnung von Dialkylaminoalanen zum Ziel: 1) durch Einwirkung von $R_2NH \cdot HCl$ auf $LiAlH_4$, 2) durch Reaktion sekundärer Amine mit AlH_3 . Im zuerst genannten Fall werden bei Raumtemperatur 2 Mol H_2 frei, bei -40° hingegen nur 1 Mol ^{9,21)}, d.h. Amin-alane sind Zwischenprodukte der Reaktion (2).



Im zweiten Fall repräsentieren die Gleichungen (3) und (4) das Reaktionsgeschehen, wobei man in "Äther oder bei Verwendung von Trimethyl-alan in "Äther oder Benzol arbeitet ^{9,21)}.



Von den so zugänglichen Dialkylaminoalanen ausgehend gelangt man gemäß (5) bzw. (6) zu den Bis- bzw. Tris-dialkylaminoalanen ^{9,21)}.



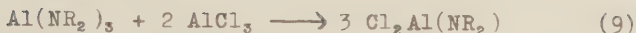
Falls R eine sehr sperrige Gruppe darstellt, so sind zur Darstellung der Bis- und Tris(dialkylamino)-alane relativ drastische Reaktionsbedingungen notwendig. So erhält man z. B. $Al(NPr_2^i)_3$ erst durch 24-std. Rückflußkochen von $AlH_3 \cdot NMe_3$ in $HNPr_2^{i \text{ IO)}$, während die analoge Umsetzung mit Dimethylamin bei Raumtemperatur glatt abläuft.

Tris(dimethylamino)-alan wird auch durch Amidierung von Aluminiumhalogeniden mit Lithiumdimethylamid nach (7) erhalten.



Diese Darstellung von $Al(NMe_2)_3$ bietet jedoch weder ausbeutemäßig (~40%) noch experimentell Vorteile gegenüber den oben angeführten Verfahren. Jedoch ist die Reaktion als Modellfall für die Synthese der auf gleichem Wege zugänglichen Aminogallanen von Bedeutung (vgl. 2.I.3.2).

Ausgehend von den Dialkylaminoalanen erhält man z. B. Dialkylamino-chloro-alane einfach und in Ausbeuten bis zu 85% durch Ligandenaustausch im Sinne von (8) und (9).



In diesem Sinne besonders günstig für die eigenen Untersuchungen erwies sich der Zugang (IO) zu den Bis(dialkylamino)-chloro-alanen:



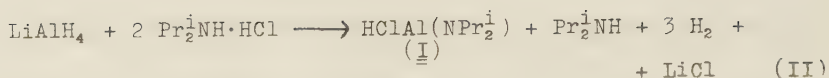
All diesen Reaktionen liegt die Bildung sehr stabiler Endprodukte zugrunde, die für deren nahezu quantitativen Verlauf verantwortlich sind: die Bildung von H_2 (aus $\text{H}^+ + \text{H}^-$), von LiCl (hohe Gitterenergie), die Festigung der Al-N-Bindung durch den induktiven Effekt des Halogens.

2.1.2 Dialkylamino-alane

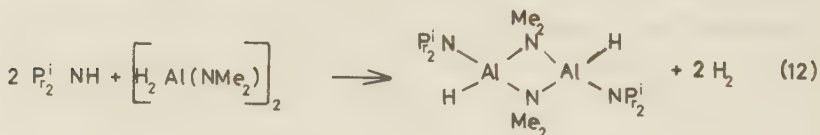
Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben bekannten auch eine Reihe neuer Dialkylamino-alane dargestellt, auf die hier eingegangen werden soll.

2.1.2.1 Diisopropylamino-alane

Wie bereits erwähnt, sind zur Einführung der sperrigen Diisopropylaminogruppe in Alane meist für die Hydridchemie "rauhe" Methoden erforderlich. So führt etwa die Umsetzung nach (II) in "Äther" nur bis zur Stufe des $\text{HClAl}(\text{NPr}_2^i)$, wobei das 2. Mol Ammoniumsalz nur als HCl -Donor zur Wirkung kommt.

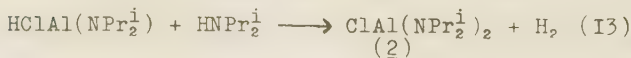


Dieses Ergebnis ist etwa mit dem von I.K.Ruff ¹⁰⁾ vergleichbar der aus Dimethylaminoalan und Diisopropylamin nach (I2)

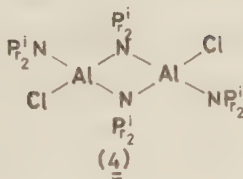
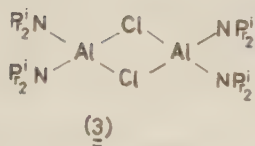


nur Dimethylamino-diisopropylamino-alan erhielt und trotz 30 std. Rückflußkochen dieser Verbindung in Diisopropylamin die restlichen H-Atome nicht substituieren konnte. Eine zwanglose Deutung des Befundes liegt darin, daß aus sterischen Gründen das $\text{Pr}_2^{\text{i}}\text{NH}$ nicht am Molekül nucleophil angreifen kann ¹⁰⁾, weil unter diesen Reaktionsbedingungen die Al-N-Al-Brücken noch nicht geöffnet werden und damit die sterische Hilfestellung für die Substitution unterbleibt.

Im Falle der Verbindung I vermochten recht drastische Bedingungen auch die letzte Al-H-Bindung zur Substitution durch den Diisopropylaminorest zu bewegen. Hierfür dürften etwas günstigere sterische Voraussetzungen verantwortlich sein.



Die Verbindung 2 ist in Benzol dimer.



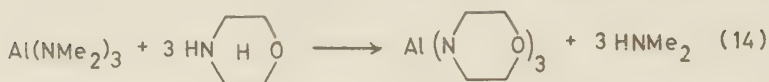
Ob Struktur 3 oder 4 vorliegt kann wegen fehlender Kernresonanzspektren nicht mit Sicherheit entschieden werden. Es scheint aber die N-verbrückte Struktur 4 wahrscheinlicher, da die 2 ähnlich wie $\text{Al}(\text{NPr}_2^i)_3$, ¹⁰⁾ ausgesprochen hydrolyseempfindlich ist. Von 4 ausgehend ist nämlich aus sterischen Gründen ein wesentlich leichterer "Übergang in monomeres, hydrolyseempfindliches 2 als von 3 aus zu erwarten. Geringe Spuren Luftfeuchtigkeit wandelt kristallines 2 in ein hochviskoses "Öl um, das nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden kann. Beim Sublimieren von 2 im HV erfolgt zumindestens teilweise Symmetrisierung unter Bildung von $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{NPr}_2^i)$ und $\text{Al}(\text{NPr}_2^i)_3$, wie es von K.Mödritzer ²²⁾ bereits bei $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ festgestellt wurde.

2.I.2.2 Tri(morpholino)-alan

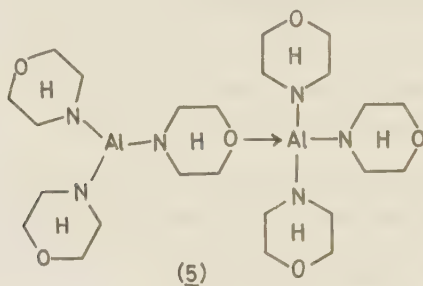
Für die Umsetzungen von Aminoalanen mit organischen Carbonylverbindungen (vgl. 2.3) benötigten wir Tri(morpholino)-alan (5). Deren Darstellung nach (2) und (6) gelang nicht, da sie in "Äther sehr schwer löslich ist und

von LiCl nicht abgetrennt werden konnte.

Durch Umaminierung von Tris(dimethylamino)-alan mit Morpholin nach(I4) erhält man sie aber glatt.



5 fällt langsam aus Benzol aus, sicher unter Polymerisation über koordinative Al-O-Bindungen.



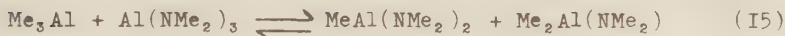
Aussagen über die Koordinationszahl des Al im polymeren 5 sind nicht möglich, wahrscheinlich beträgt sie mindestens 5.

2.1.2.3 Bis(dimethylamino)-methylalan

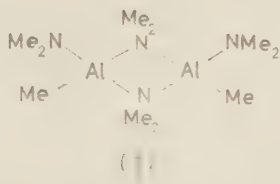
Das Bis(dimethylamino)-methylalan (6) wird von R.Fetter ²³⁾ als rote, gummiartige Substanz beschrieben, die aus $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ durch Erhitzen entstehen soll. In derselben Arbeit wird jedoch

$\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ als Flüssigkeit vom Schmp. -30°C beschrieben, im Gegensatz zu allen übrigen Angaben (Fp. $86-88^\circ$) ^{9,12}, weshalb auch die Angaben über ein $\text{MeAl}(\text{NMe}_2)_2$ zweifelhaft sind. Da wir diese Verbindung für Vergleichszwecke benötigten, versuchte man sie darzustellen und eindeutig zu charakterisieren.

Der sich anbietende Ligandenaustausch zwischen $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ und AlMe_3 führte bei 70° nur bis zur Stufe des $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$, bei 200° jedoch nur teilweise zu 6. Eine Abtrennung von den Begleitprodukten $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ mißlang. Möglicherweise deutet dies ein Gleichgewicht der Art (I5) an.



Die Analyse des Protonenresonanzspektrums der Reaktionsprodukte zeigt aber eindeutig die Gegenwart von 6 neben $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ und $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ an, wobei die Signale, wie erwartet eine N-Brückenstruktur für Methyl-bis(dimethylamino)-alan (7) beweisen.



Aber auch die Umsetzung von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeMgBr in Äther erfolgte nicht im Sinne von (16)



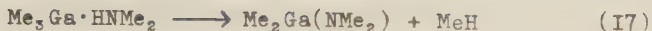
Wie Versuch 5 lehrt, konnte hier 6 nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Isolierbar war in 52 proz. Ausbeute nur $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$, was einen Angriff des Grignardreagens etwa mit gleicher Geschwindigkeit auf eine Al-N-Bindung oder aber eine Disproportionierung von zunächst gebildeten 6 in $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ und ev. $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ andeutet.

Im Prinzip ist das Auftreten von $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ bei der Umsetzung (16) nicht ungewöhnlich, da diese Verbindung besonders stabil ist. Sie nimmt denn auch in mancher Hinsicht eine Sonderstellung in der Reihe der Aminoalane ein. So besitzt sie eine überraschend hohe Hydrolysestabilität. Bei Temperaturen zwischen $50-70^\circ$ geht sie reversibel in einen glasartigen Zustand über, der ohne langsame Erweichung bei $153-155^\circ$ flüssig wird.¹⁹⁾ Auch beim Abbau im Massenspektrometer zeigt es ein gegenüber den anderen Aminoalanen abweichendes Verhalten (vgl. 2.I.4.4).

2.I.3 Dialkylamino-gallane

2.I.3.I Allgemeines

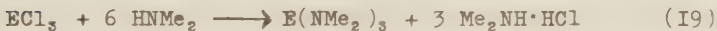
Zu Beginn der Untersuchungen war nur das Dimethylamino-dimethyl-gallan bekannt^{24,25)}, das nach (17) erhalten wurde.



Die dimere Verbindung lagert kein weiteres Dimethylamin an. Damit ist zumindest unter Normalbedingungen der Weg (18) zum Tris(dimethylamino)-gallan $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ versperrt, da die Addition von Amin die Voraussetzung für die Eliminierung von Methan ist.



Ebensowenig wie beim Aluminium gelingt auch beim Gallium die Aminierung nach (19) nicht, die im Falle von $\text{E}=\text{B}$ thermodynamisch möglich ist.



Die Reaktion bleibt vielmehr auf der Stufe der Addukte stehen. So wird z. B. $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ als eine bei 420°C unzersetzt siedende Verbindung beschrieben ²⁶⁾.

Dagegen schien eine Darstellung von Aminogallanen im Sinne der Gleichungen (3-6) möglich.

F.G.A.Stone ²⁷⁾ stellte für solche Eliminierungsreaktionen ein allgemeines Reaktionsschema (20) auf.



Danach vermindert die koordinative E-N-Bindung die Elektronendichte für das an N gebundene H-Atom, während sie die für das am Metall gebundene Wasserstoffatom erhöht. Überschreitet die Polarität an den H-Atomen einen gewissen Betrag, so kommt es zur Abspaltung eines H_2 -Moleküls. Die Eliminierung ist also sowohl abhängig vom Hydridcharakter des H-Atomes der E-H-Bindung und damit von der Elektronegativität des Metalles, als auch vom "sauren" Charakter des H-Atomes der N-H-Bindung.

Vergleicht man nun das Gallium mit seinen Homologen, so kommt man zu folgendem Ergebnis: die Elektronegativitäten nach der Allred-Rochow-Skala betragen: B 2,01; Al 1,47; Ga 1,82. Die Bindungspolarität und damit der Hydridcharakter nimmt also in der Reihe $Al > Ga > B$ ab. $AlH_3 \cdot HNMe_2$ Addukte spalten leicht bei $-10^\circ C$ H_2 ab.⁹⁾ (vgl. 2.I.I.). $BH_3 \cdot HNMe_2$ ist bei Raumtemperatur stabil, bei $100^\circ C$ tritt jedoch H_2 Eliminierung ein. Es sollte also gelingen auf diesem Wege zu Dialkylamino-gallan zu kommen.

Die eigenen Versuche zeigen, daß eine H_2 -Entwicklung aus $Me_2NH \cdot GaH_3$ nur sehr langsam stattfindet. Bei Temperaturerhöhung tritt Zersetzung ein unter Abscheidung von Metall, als Folge der geringen thermischen Stabilität der Ga-H-Bindung. Immerhin ließ sich nach diesem Verfahren ein

Produkt der Zusammensetzung $\text{GaH}_{2,5}(\text{NMe}_2)$ gewinnen^a.

2.1.3.2 Tris(dimethylamino)-gallan und Bis(dimethylamino)-chloro-gallan

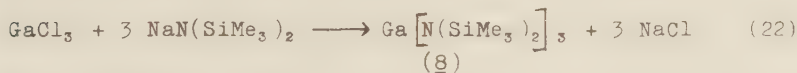
Nachdem die H_2 -Eliminierung aus GaH_3 und HNMe_2 wenig Aussichten auf Erfolg für die Gewinnung eines $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ hatte, bot sich die Amidierung von GaCl_3 mit Alkalimetallamiden nach (21) an:



(E: Na, Li)

In den ersten Versuchen wurde mit dem in Benzol und Äther gut löslichen Natriumhexamethyldisilylamid gearbeitet.

In der homogen durchführbaren Umsetzung erhielt man nach (22) das Tris(bis(trimethylsilyl)amino)-gallan (8) in 16 proz. Ausbeute.

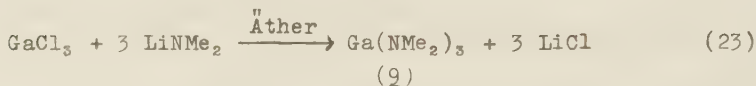


8 kristallisiert in weißen Nadelchen und ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Sie schmilzt jedoch bis 300° nicht.

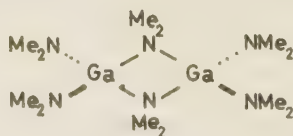
a) Inzwischen gelang N.N.Greenwood ²⁹⁾ die Darstellung von H_2GaNMe_2 in 21 tägiger Zersetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{HNMe}_2$ bei Raumtemperatur.

Wie die analoge Al-Verbindung ³¹I) liegt sie in Benzol monomer gelöst vor. Ihr PMR-Spektrum zeigt trotz 54 H-Atome nur ein scharfes Signal, was auf die magnetische "Äquivalenz aller H-Atome hinweist und nur mit einem weitgehend planaren Bau des Moleküls erklärt werden kann.

Im Prinzip analog gelang dann auch die Darstellung von Tris(dimethylamino)-gallan (9):

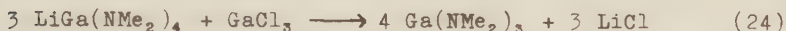


Kristallines 9 schmilzt bei 90-92°, löst sich in Benzol im Gegensatz zu 8 jedoch dimer. Die dimere Struktur von 9 bestätigt das PMR-Spektrum, das zwei scharfe Signale im Flächenverhältnis 2:1 zeigt. Das IR-Spektrum (s. Tab. 2, 2.I.4.3) gleicht im Bereich von 4000 bis 800/cm bis auf geringe Verschiebungen auch in der Intensitätsverteilung völlig dem des Al(NMe₂)₃, d.h. in diesem Bereich liegen keine Gerüstschwingungen vor. Danach ist für 9 die Struktur 10 gesichert.

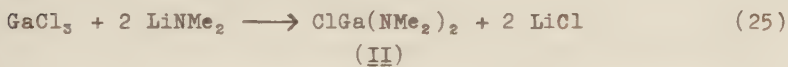


(10)

Die Umsetzung (23) scheint über die Stufe eines $\text{LiGa}(\text{NMe}_2)_4$, zu verlaufen, eine Verbindung, die als hochviskoses Öl bei Anwendung eines LiNMe_2 -Überschusses erhalten wurde und über die nach (24) mit GaCl_3 Tris(dimethylamino)-gallan zugänglich ist.



Prinzipiell scheint die stufenweise Substitution aller Cl-Atome des GaCl_3 mit LiNMe_2 möglich, da eine Umsetzung im Molverhältnis 1:2 im Sinne von (25) Bis(dimethylamino)-chloro-gallan (II) liefert.



II ist wie 9 dimer. Sein IR- und PMR-Spektrum gleicht wieder weitgehend dem der analogen Aluminiumverbindung. So zeigt das PMR-Spektrum nur ein verbreitertes Signal, was I.K.Ruff ^{10,II}) durch einen raschen Wechsel von endo- und exocyclisch gebundener Me_2N -Gruppen erklärt. (vgl. 2.I.4.2)

II ist besonders gut auch aus GaCl_3 und $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ nach (26) darstellbar.



Insgesamt gesehen sind die erzielbaren Ausbeuten an Amino-gallanen wenig befriedigend, sowohl wegen ihrer extremen

Feuchtigkeitsempfindlichkeit als auch wohl wegen ihrer gegenüber Aminoboranen und Aminoalanen gesteigerten Neigung zur Komplexbildung (mit LiNR_2 , LiCl etc.). Weitere Versuche zur Darstellung von Dialkylaminogallanen durch Ligandenaustausch zwischen GaCl_3 und Dialkylaminoborane finden sich im Abschnitt 2.4.

2.1.4 Zur Struktur der Aminoalane und -gallane

Die Strukturen der Verbindungen von Elementen der III. Gruppe werden weitgehend dadurch beeinflusst, daß sie über mehr bindende Atom- bzw. Molekülorbitale als Valenzelektronen verfügen. Dies hat zur Folge, daß in fast allen Fällen Koordinationszahlen $\gg 4$ angestrebt werden unter Ausbildung koordinativer Bindungen, was eine Polymerisation der EX_3 -Moleküle zur Folge hat. Im Falle der Aminoalane und -gallane erfolgt die Polymerisation meist über brückenständige N-Atome, bei Dialkylaminoverbindungen wird dabei die Koordinationszahl 4 nicht überschritten. Über die Sonderstellung der meist monomeren Aminoborane soll hier nicht weiter eingegangen werden ³²⁾.

Die Strukturen dimerer Aluminium- und Galliumverbindungen wurden in den letzten Jahren mit Hilfe der IR- und Raman-Spektroskopie aufgeklärt. Eingehend untersucht wurden vor allem ER_3 , R_2EHal , REHal_2 , und EHal_3 (R: Alkyl, Aryl, H; E: Al, Ga) (Lit. 33-36 und dort zitierte Lit.). Danach

besitzen diese Moleküle die Symmetrie D_{2h} , entsprechend I_2 d.h. es liegen zwei über gemeinsame Kanten verknüpfte Tetraeder vor.



Für die Symmetrieklasse D_{2h} erwartet man die in Abb. I dargestellten IR-aktiven Gerüstschwingungen, von denen jedoch bei den vorher erwähnten Verbindungstypen bisher nur drei bis vier ($\nu_8, \nu_{13}^a, \nu_{16}, \nu_{18}$) beobachtet wurden.

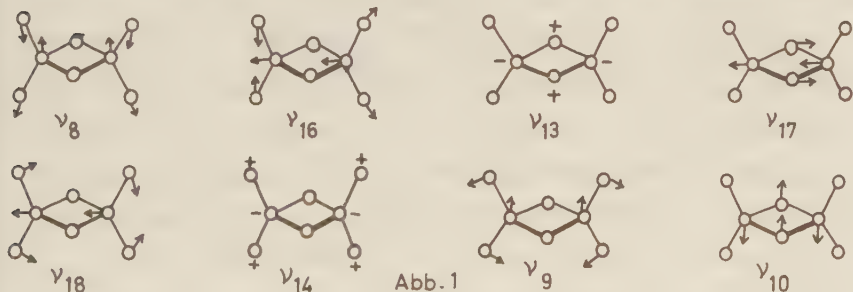


Abb. 1

Die Literaturergebnisse zeigen, daß die Tendenz zur Über-
nahme der Brückenfunktion in der Reihe $\text{Alk.} < \text{H} < \text{Cl} < \text{O} < \text{N}$
b) zunimmt. Dies erscheint logisch, da sich in dieser Reihe

a) E.G.Hoffmann ³⁴⁾ schreibt die beobachtete Brückenschwingung ν_{13} zu, A.P.Gray ³⁵⁾ dagegen ν_{17} .

b) S.Brownstein et al. ³⁸⁾ diskutieren für $(\text{ClAlMe}_2)_2$ Alkylbrücken, doch scheinen diese Angaben durch die genauen IR-spektroskopischen Untersuchungen von E.G.Hoffmann ³⁴⁾ widerlegt (vgl. auch G.E.Coates ¹⁹⁾).

auch der Bindungstyp ändert. So handelt es sich bei der C-bzw. H-Brücke um eine Dreizentren-Zweielektronenbindung relativ kleiner Bindungsstärke, bei Cl, O oder N um eine koordinative Brückenbindungsfunktion, die augenscheinlich umso leichter übernommen wird, je kovalenter die Bindung wird.

Nachfolgend werden nun die spektroskopischen Untersuchungen an folgenden Aminoverbindungen diskutiert:

$\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ (I3), $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ (I4), $\text{HAl}(\text{NMe}_2)_2$ (I5),
 $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ (I6), $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ (I7), $\text{Br}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ (I8),
 $\text{MeAl}(\text{NMe}_2)_2$ (6), $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ (9), $\text{ClGa}(\text{NMe}_2)_2$ (II),
 $\text{H}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ (I9).

PMR-Untersuchungen wurden bisher an I3, I4, und I6 ^{II)} durchgeführt, infrarotspektroskopisch vermessen sind I6 ³⁶⁾ und I9 ²⁹⁾, während bisher nur das Massenspektrum von I9 ³⁷⁾ publiziert ist.

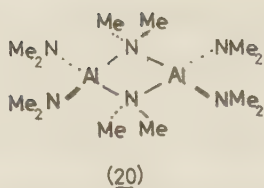
Monomere Trisamino-Verbindungen des Al und Ga erhält man nur, wenn die Aminogruppen sehr sperrig sind und wohl aus sterischen Gründen eine Dimerisation unterbinden. Zu dieser Gruppe zählen $\text{Al}(\text{NPr}_2)_3$ ^{IO)}, $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^{3I)}, sowie die in dieser Arbeit beschriebene Verbindung $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$. Schon der Ersatz einer der sperrigen Gruppen durch NMe_2 , Cl, oder H erlaubt dann wieder die energetisch begünstigte Dimerisierung (Lit. IO und Abschnitt 2.I.2.I).

"Über den Assoziationsgrad weiterer Dialkylaminoalane R_2NAlX_2 und $(R_2N)_2AlX$ widersprechen sich zum Teil die Angaben oder sie sind unkritisch. Sie sollen deshalb nicht näher diskutiert werden. Die Bevorzugung dimerer Aminoalane und -gallane gegenüber trimeren und polymeren zeigt, daß die Winkelspannung im Vierring keinen gravierenden Einfluß besitzt. Zweifelsohne steht den exocyclischen Gruppen in einer Vierringstruktur mehr Raum zur Verfügung als bei einer Sechsringstruktur, d.h. die Abstoßungskräfte der Substituenten sind beim Dimeren kleiner als beim Trimeren. G.E.Coates ¹⁹⁾ mißt darüber hinaus noch dem Entropie-Effekt ein genügendes Gewicht für die Bevorzugung des Vierringes zu, da der "Übergang monomerer Einheiten in Trimere zu einem größeren Entropieverlust als bei der Bildung von Dimeren führen muß.

Eine Aufspaltung der N-verbrückten Aminoalane durch NMe_3 zu $(R_2N)_{3-n}AlX_n \cdot NMe_3$ gelingt nicht ¹⁰⁾. Da NR_3 sicher eine stärkere Base als "Äther ist, erscheint die von A.May ¹²⁾ beobachtete Monomerisierung dimerer Aminoalane in "Äther (Bildung von $(R_2N)_{3-n}AlX_n \cdot OR_2$) zu monomeren als wenig wahrscheinlich und sie ist eventuell auf Messfehler oder partielle Hydrolyse zurückzuführen.

2.1.4.2 PMR-Untersuchungen

13 besitzt die Struktur 20, das PMR-Spektrum besteht aus



zwei Signalen im Verhältnis 2:1 ^{II)}. Analoges gilt für 9. An die Stelle von Al in 20 treten Ga-Atome. Hingegen zeigen die Protonenresonanzspektren von I4 ^{II)} und II im Benzol nur ein einziges stark verbreitertes Signal. Daß dennoch eine N-verbrückte Struktur gemäß 21 vorliegt, konnte I.K.Ruff ^{II)} durch die Aufspaltung des einen in zwei PMR-Signale (Verhältnis 1:1) bei -60° beweisen. Bei Raumtemperatur erfolgt allerdings ein relativ rascher Wechsel zwischen exo- und endocyclischen Aminogruppen. Auch für II nehmen wir gleichartige Verhältnisse an. In diesem Zusammenhang ist das von uns beobachtete Auftreten eines einzigsten scharfen Signales für I4 in HCCl_3 -Lösung erwähnenswert. (Abb. 2)

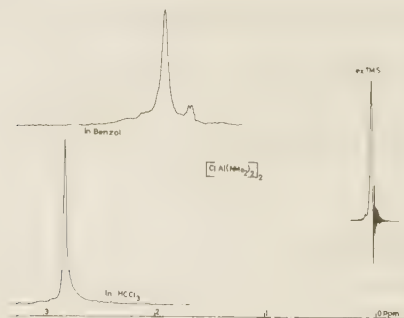
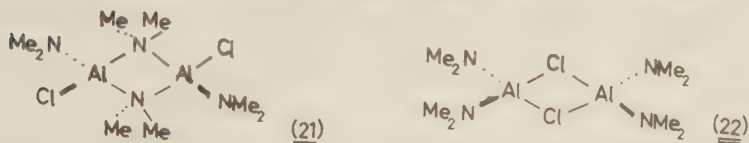


Abb. 2: PMR-Spektrum von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

Nach H.Schmidbaur³³⁾ können bei Raumtemperatur beobachtbare Signale von ≈ 2 Hz Halbwertsbreite als Kriterium dafür dienen, daß kein Austausch der Gruppen stattfindet. Daß I₄ in HCCl_3 monomer sein sollte halten wir aus den früher angeführten Gründen für kaum wahrscheinlich, auch wenn keine Molmassenbestimmungen in diesem Lösungsmittel vorliegen. Wahrscheinlich erscheint, ein Konfigurationswechsel von 2I in 22, eine Struktur, die durch



Lösungsmittelwechselwirkung (H-Brücken) gegenüber der ohnehin labilen Struktur 2I stabilisiert sein kann.

Tab. I gibt die gemessenen chemischen Verschiebungen der Aminderivate wieder. Im Gegensatz zu I.K.Ruff^{II)} erhielten wir bei 30° für I5 zwei Signale im erwarteten Verhältnis 1:1, ebenso für 6. Bei diesen Bis(dimethylamino)-alanen findet also kein Wechsel der terminalen und brückenständigen NMe_2 -Gruppen statt.

In diesem Zusammenhang überrascht, daß die endocyclischen Dimethylaminoprotonen trotz der formal positiv geladenen N-Atome besser abgeschirmt sind, als die der exocyclischen. Eine genauere Analyse im Vergleich mit Untersuchungen in

Tab. I: PMR-Spektren von Aminoalanen in Benzol (i.TMS)

	δNMe_2 [ppm]		δCH_3 [ppm]	
	E ^{a)}	Br	E	Br
$[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$	-2,74	-2,37		<u>I3</u>
$[\text{HAl}(\text{NMe}_2)_2]_2$	-2,73	-2,27		<u>I5</u>
$[\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2]_2$		-2,44 ^{b)}		<u>I4</u>
$[\text{MeAl}(\text{NMe}_2)_2]_2$	-2,68	-2,24	+0,55	<u>6</u>
$[\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)]_2$		-2,12	+0,60	<u>I6</u>
$[\text{Br}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)]_2$		-2,12 ^{c)}		<u>I8</u>
$[\text{Me}_3\text{Al}]_2$			+0,50 -0,07 ^{d)} +0,28 ^{e)}	
$\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4$ $(\text{NMe}_2)_2$	(-3,07)	-2,24 ^{f)}		<u>23</u>
$[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$	-2,84	-2,48		<u>9</u>

a) E = endständig, Br = in der Brücke. b) siehe Text.

c) Lit. 66. d) Lit.39, bei -65°. e) Lit. 39, bei 30°.

f) vgl. Abschnitt 2.8.2.

den Aminoboranreihen ⁴⁰⁾ lehrt, daß diese ungewöhnliche Abschirmung, im ganz speziellen Fall von I6 nicht auf die Nachbargruppenanisotropie ^{41,42)} zurückgeführt werden kann. Die speziellen Effekte, die bei $(\text{R}_2\text{NBX}_2)_2$ ⁴⁰⁾ beobachtet wurden, können hier nicht zutreffen, da die entsprechenden monomeren Verbindungen unbekannt sind und deshalb keinen Vergleich erlauben.

Als augenscheinlich einzige plausible Erklärung bietet sich ein durch d-Orbitale bewirkter Anisotropieeffekt an, welcher die starke Abschirmung der endocyclischen Me_2N -Gruppierung über eine Art "Ladungsrückgabe" bewirkt. Schließlich sei auch noch auf eine mögliche Metall-Metall-Wechselwirkung in den dimeren Aminoalanen und -gallanen hingewiesen, wenngleich darüber mangels kristallographischer Daten nur spekuliert werden darf. Eine derartige Bindungsbeziehung darf für Al_2Me_6 als gesichert angesehen werden (Abstand Al-Al berechnet: 2,52 Å, gefunden: 2,55 Å) ¹⁹⁾.

Die Strukturformeln 20 - 22 geben danach die Bindungsverhältnisse unvollständig wieder.

Diese Hypothesen tragen mit bei, auch das Verhalten der Dihalogendimethylamino-alane gegenüber NMe_3 besser zu verstehen. Im Gegensatz zu $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)]_2$ und $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]$, nehmen nämlich $[\text{Me}_2\text{NAlHal}_2]_2$ teilweise NMe_3 auf, was bisher nur mit einer größeren Lewis-Acidität der $[\text{R}_2\text{NAlHal}_2]$, erklärt wurde. ²⁰⁾ Dies kann aber insofern nicht die Tatsache befriedigend erklären, daß $\text{J}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ das stabilste Me_3N -Addukt in der Reihe $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{NAlHal}_2$ bildet. Nimmt man nun aber an, daß die d-Niveaus der Al-Atome in $[\text{Me}_2\text{NAlCl}_2]_2$ stärker als in $[\text{Me}_2\text{NAlJ}_2]_2$ an der Bindung beteiligt sind, so erklärt sich der erleichterte nucleophile Angriff von Me_3N auf die Jodverbindung zwanglos.

2.I.4.3 IR-Untersuchungen

Wie schon kurz erwähnt sind IR-Spektren in der Literatur für dimere Dialkylaminoalane bisher nur für $(\text{Me}_2\text{NAlMe}_2)_2$ I6³⁶⁾ eingehender diskutiert. Für $(\text{Me}_2\text{NAlPh}_2)_2$ 4I¹⁾ ist ein Spektrum ohne Zuordnung angegeben. In Tab. 2 sind die von uns aufgenommenen IR-Spektren zusammengefaßt und zum Vergleich auch das Spektrum von I6³⁶⁾ mit angeführt. Die Zuordnungen der Banden beruhen auf Vergleichen; Modellberechnungen wurden nicht ausgeführt.

Vergleicht man zunächst das Spektrum von $(\text{Al}(\text{NMe}_2)_3)_2$ mit $(\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3)_2$ so fällt sofort auf, daß sich Bandenlagen und Intensitäten weitgehend gleichen. Im Falle von 9 konnten die breiten Banden bei 960 und 1160/cm durch Herabsetzung der Konzentration in jeweils zwei Banden aufgelöst werden. Unterschiede treten erst unter 700/cm auf. Dieser Befund bestätigt die strukturelle Isologie der beiden Verbindungen und erlaubt damit auch eine Zuordnung der Gerüstschwingungen, die ja vor allem durch den Massenunterschied der Metallatome sowie der abnehmenden Bindungsstärke gekennzeichnet wird. Abb. 3 zeigt als typisches Beispiel das Spektrum von I3 und zum Vergleich das Spektrum von I6.

Vergleicht man nun weiter die Spektren von I4, I5 und I7 mit I3, ersetzt man also eine NMe_2 -Gruppe pro Al-Atom durch

einen anderen Liganden, so sieht man, daß hier die Bandenzahl und Bandenlage im Bereich der NMe_2 -Schwingungen erhalten bleibt (da sie in I3 entartete Schwingungen sind) und sich nur die Intensitäten wegen der sich ändernden Polaritäten der Bindungen zum Teil etwas verändern. Es folgt, daß auch diese Verbindungen über N-Brücken dimerisiert sind, eine weitere Stütze für die Ergebnisse der PMR-Spektroskopie sowie der chemischen Befunde mittels tensiometrischer BCl_3 -Titrationen ¹⁰). Neu hierzu treten bei diesen Verbindungen naturgemäß Al-H oder Al-Cl-Schwingungen. Ob letztere bei $820/\text{cm}$ liegt, ist allerdings noch nicht völlig gesichert, da sie für einen Erwartungswert zu hoch läge. Darüber hinaus ändert sich die Lage dieser Bande beim "Übergang zur Galliumverbindung kaum, was ebenfalls gegen eine Gerüstschwingung spricht.

Andererseits kann man die Banden von $\text{Cl}_2\text{AlNMe}_2$ sehr gut den Me_2N -Schwingungen, in guter "Übereinstimmung mit I6, zuordnen, und hier scheint die Bande bei $807/\text{cm}$ die antisymmetrische Cl_2Al -Schwingung zu sein.

Somit folgt aus den IR-Spektren zunächst einheitlich die N-Verbrückung für alle untersuchten Verbindungen. Da die schwache bis mittelstarke Bande bei $1400/\text{cm}$ bei allen Verbindungen auftritt, kann sie wohl kaum $\nu_{\text{as}} \text{ Al-CH}_3$ sein.

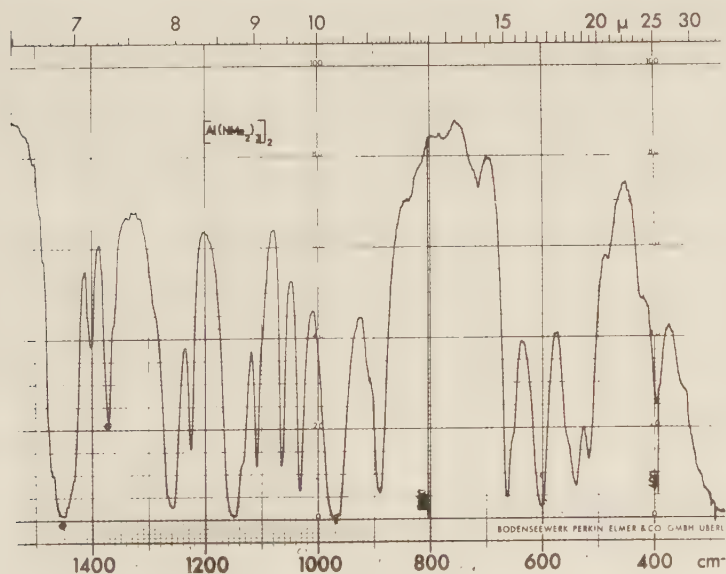
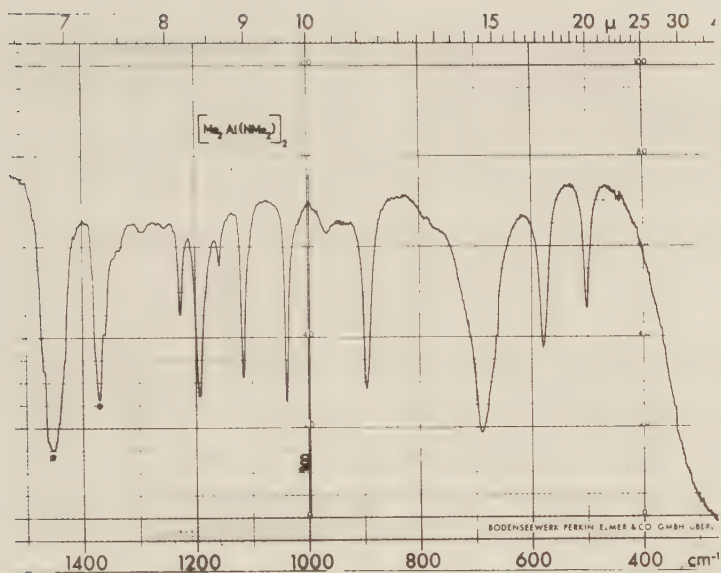


Abb. 3: IR-Spektren von $(\text{Me}_2\text{AlNMe}_2)_2$ und $(\text{Al}(\text{NMe}_2)_3)_2$

In den Verbindungen I3, I4, I5, 9 und II sind sämtliche der Me_2N -Brückengruppe zugeschriebenen Banden begleitet von starken Banden, die um 30 - 70/cm bei höheren Wellenzahlen liegen oder infolge schlechter Auflösung nur verbreitert erscheinen. Diese größere Zahl von Banden ist wegen der größeren Zahl von Atomen in den übrigen Verbindungen nicht unerwartet. Sie sind vor allem den exocyclischen Dimethylaminogruppen zuzuschreiben, für die eine festere CN-Bindung und Al-N-Bindung als für die Dimethylaminogruppe mit der Koordinationszahl 4 erwartet werden darf. Bekanntlich sinkt die Kraftkonstante der CN-Bindung von NMe_3 im Vergleich zu NMe_4^+ um 9% (44).

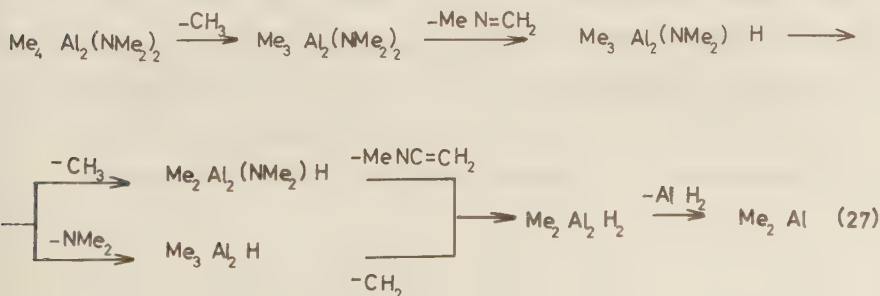
Die Zuordnung der Gerüstschwingungen ist noch unvollständig. Der ν_8 -Schwingung (vgl. S.I9) ordnen wir die Banden um 670/cm zu. Der ν_{13} -Schwingung, der antisymmetrischen Al_2N_2 -Schwingung, kommen die Banden um 540/cm zu, die sich in einer Verschiebung nach 501/cm in $(\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3)_2$ äußert. Der ν_{16} -Schwingung dürfte die Bande bei 526 bzw. 370/cm zuzuschreiben sein, während $\nu \text{ AlCl}$ in $(\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2)_2$ bei 478/cm auftritt. Sie liegt damit im Erwartungsbereich, wie auch ein Vergleich mit Al_2Cl_6 ($\nu \text{ AlCl}_2$ 484/cm) und 22 (468/cm) ergibt.

2.I.4.4 Massenspektren

In der Literatur wurde bisher nur das Massenspektrum des

trimeren $(H_2Al(NMe_2))_3$ I9³⁵⁾ beschrieben. Eigene Untersuchungen liegen bisher vor über $(Me_2AlNMe_2)_2$ I6, $Cl_4Al_4(NMe_2)_4(NMe)_2$ 23 (vgl. Abschnitt 2.8.2) sowie über ein Gemisch von $Cl_3Al_2(NMe_2)_3$ mit $Cl_4Al_2(NMe_2)_2$.

In Tab. 3 ist das Spektrum von I6 aufgeführt mit den eindeutig zugeordneten Molekülfragmenten. Mögliche Alternativen in der Deutung waren durch Vergleich ausschließbar. So ist z. B. m/e 129 $Me_2Al_2(NMe_2)H$ und nicht $H_2Al(NMe_2)NMe$, da das zweite Fragment nach D.Y.Yee und R.Ehrlich³⁷⁾ einem anderen Fragmentierungsmuster folgt. Das Molekülsignal von $(Me_2AlNMe_2)_2$ ist nur sehr schwach ausgeprägt. Bei höheren Massenzahlen wurde kein Signal gefunden, was die Messungen von N.Davidson und H.C.Brown⁴⁶⁾ bestätigt, die für die Verbindung im Dampfzustand bei 150° und 30 Torr nur dimere Teilchen bestimmten. Das stärkste Signal bei m/e 187 entspricht einem $Me_3Al_2(NMe_2)_2^+$ ($M-15(CH_3)$). Die übrigen Signale bleiben unter 25%. Die Signale bei m/e 45, 44 und 43 treten bei der Fragmentierung aller Dimethylaminoalane und -borane auf^{37,47)} (vgl. Abschnitt 2.5). Somit ergibt sich folgendes Abbau-
schema (27) (die Formeln werden ohne Ladung geschrieben).



Tab. 3 Massenspektrum von $(\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2))_2$

m/e	% ^{a)}	Ionenart
202	unter 1%	$\text{Me}_4\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_2$
I88	8	b)
I87	100	$\text{Me}_3\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_2$
I44	19	$\text{Me}_3\text{Al}_2(\text{NMe}_2)\text{H}$
I29	7,3	$\text{Me}_2\text{Al}_2(\text{NMe}_2)\text{H}$
I00	23	$\text{Me}_3\text{Al}_2\text{H}$
86	16	$\text{Me}_2\text{Al}_2\text{H}_2$
57	9,7	Me_2Al
45	6,8	HNMe_2
44	13,5	NMe_2
43	6,8	$\text{MeN}=\text{CH}_2$
28	4,0	AlH
27	5,7	Al

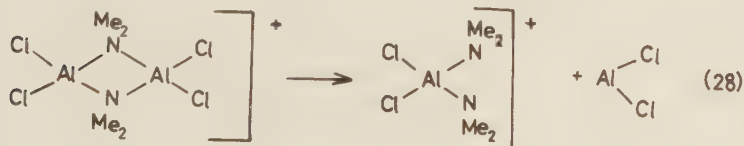
a) bez. auf m/e I87. Es sind nur Signale über 4% angegeben

b) für den Isotopenpeak M+I (C^{13} , N^{15}) errechnet sich
8,66% (nach G.Spiteller ⁴⁵⁾)

Obwohl in $(\text{Me}_2\text{NAlMe}_2)_2$ die N-Brücken gesichert sind, werden diese als Me_2N oder MeNCH_2 besonders leicht abgelöst, wobei der Zerfall eindeutig zu $\text{Me}_2\text{Al}_2\text{H}_2$ führt. Ähnliche Bruchstücke können bei der Fragmentierung von $(\text{H}_2\text{AlNMe}_2)_3$ bzw. dem Dimethylamino-chloro-alan nicht beobachtet werden. Nur 23 zerfällt ähnlich (Abschnitt 2.8.2). Dabei kommt den Al-H-Bindungen eine entscheidende Rolle zu, da sie augen-

scheinlich für die Stabilität kleiner Molekülteile (über Mehrzentrenbindungen?) von entscheidender Bedeutung sind. Auch $(H_2AlNMe_2)_3$ ³⁷⁾ zerfällt nicht zu rasch unter Lösung von Al-H-Bindungen. Neben den dimeren und monomeren Bruchstücken finden sich noch $H_2AlNMe_2)_2^+$ sowie $Al(NMe_2)_2^+$ und $H_2Al(NMe_2)NMe^+$.

Aus dem Massenspektrum des Dimethylamino-chloro-alan-Gemisches folgt aus dem Auftreten der Signale bei m/e 291, 293 und 295 im Verhältnis 3,2:3,1:1 (ber. 3:3:1), daß es sich bei dem "Sesquichlorid" $Cl_3Al_2(NMe_2)_3$ um eine im Gaszustand stabile Verbindung handelt und nicht etwa um eine Mischung aus $Cl_2Al_2(NMe_2)_4$ und $Cl_4Al_2(NMe_2)_2$. Die Verbindung ist dimer, wie das Fehlen größerer Massen beweist. Gleiches gilt für das im Gemisch vorhandene $Cl_4Al_2(NMe_2)_2$ mit dem Molekülsignal bei m/e 282, 284 und 286 im Verhältnis 1:1,3:0,8 (ber. 1:1,33:0,66). Der Abbau führt zunächst zu m/e 185 was einem $(Cl_2Al(NMe_2)_2)^+$ entspricht (durch Isotopensignale gesichert), d.h. die Hauptspaltungsreaktion ist hier ein asymmetrischer Bruch der Brücke nach (28):



Ein zwingendes Bild vom Zerfall der Dimethylaminoalane im Massenspektrometer wird man wohl erst nach dem Studium einer wesentlich größeren Zahl von Verbindungen erhalten. Immerhin deutet die relativ leichte Abspaltung der endocyclischen Me_2N -Gruppe auf ihre Sonderstellung hin, die auch aus der PMR-Spektroskopie folgt, und man sollte dies zum Anlaß nehmen zu prüfen, ob unsere heutigen Bindungsvorstellungen von brückenständigen Atomen oder Gruppen nicht einer Revision bedürfen und besser durch Mehrzentrenbindungen statt durch koordinative Bindungen zu beschreiben sind.

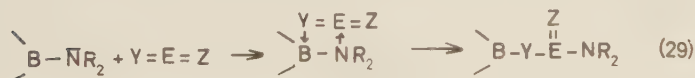
2.2. Reaktionen von Amino-alanen und -gallanen mit Schwefelkohlenstoff

2.2.I Allgemeines

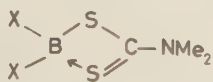
Verbindungen, die polare Doppelbindungen enthalten sind potentielle Lewis-Säuren und sind damit nucleophilen Angriffen zugänglich. So ist es verständlich, daß Metallamide, die sowohl saure als auch basische Zentren im Molekül besitzen, leicht mit 1,2-dipolaren Agentien ab-reagieren.

So "addieren" z. B. CO_2 und CS_2 meist glatt unter Einschiebung in die B-N-Bindung mit den im Vergleich zu den Aminoalanen wenig basischen Aminoboranen ^{5,6,48}).

Voraussetzung für eine Reaktion ist eine genügende Basizität der Aminoborane. Nach M.F.Lappert ⁴⁹⁾ gilt für derartige Einschiebungsreaktionen das Schema (29).



Bei der Aminoborierung von CS_2 resultieren Dithiocarbaminato-borane, deren einfachste Vertreter die Struktur 24 besitzen, d.h. die Dithiocarbaminato-Gruppe wirkt als zweizähliger Ligand.

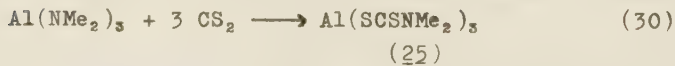


(24)

Eine derartige koordinative Absättigung schien für die Synthese von Verbindungen mit Al-Al-Bindung günstig (vgl. 2.6.2.2), weshalb die Einwirkung von CS_2 auf Aminoalane und Aminogallane untersucht wurde. Die bei $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ gegenüber CS_2 festgestellte Reaktionsträgheit - die auf sterische Hinderung zurückgeführt wird ⁴⁸⁾ - sollte bei $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ (13) nicht mehr auftreten. Zum einen ist die Basizität, zumindestens der endständigen NMe_2 -Gruppen höher als in $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$, da deren freies Elektronenpaar nicht wie bei den Aminoboranen für π -Bindungen beansprucht wird, zum anderen können beim Aluminium bis zu sechs Koordinationsstellen belegt werden.

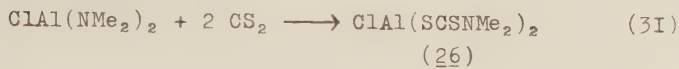
2.2.2 Dithiocarbaminato-alane und -gallane

Die Umsetzung von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit CS_2 erfolgt rasch und liefert nach (30) glatt Tris(dimethyldithiocarbaminato)-alan (25).



Allerdings bedarf es erhöhter Temperatur, damit (30) vollständig abläuft, denn bei Raumtemperatur erhält man in 5-10 Std. nur Produkte der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot (\text{CS}_2)_{2,1-2,4}$, d.h. die brückenständige Me_2N -Gruppe reagiert sehr langsam ab. Gleiches gilt für $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$, bei dem ebenfalls zunächst nur die exocyclische Me_2N -Gruppe mit

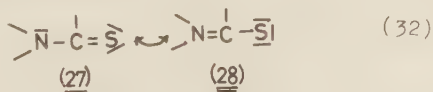
CS₂ abreagiert. Rückflußkochen erzwingt jedoch eine vollständige Umsetzung nach (31)



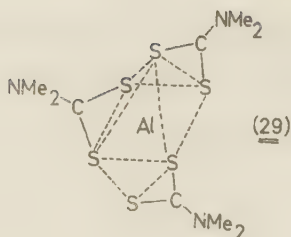
Hingegen reagiert Ga(NMe₂)₃ schon bei 20° vollständig mit CS₂ zu Ga(SCSNMe₂)₃ ab.

Diese neuen Dithiocarbaminato-Verbindungen sind alle farblos und zersetzen sich zwischen 150 und 170° ohne zu schmelzen und sind, wie die analogen Borverbindungen ⁴⁸⁾, vor allem in H₂CCl₂ löslich.

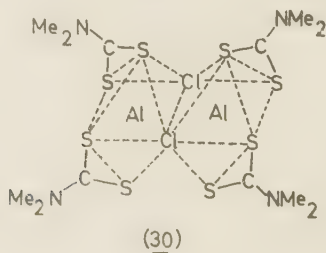
Nach Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol ist 25 monomer. Sein PMR-Spektrum zeigt nur ein einziges Signal bei -3,42ppm. Das IR-Spektrum (Tab. 8) zeigt eine starke Bande bei 1534/cm, die gemäß Randall et al. ⁵⁰⁾ auf eine C=N-Schwingung zurückzuführen ist und die in den Dithiocarbaminaten nach (32) zu beschreiben ist, mit starkem Gewicht der Struktur 28.



Diese Befunde decken sich mit dem Strukturvorschlag 29, in dem das Al-Atom in 25 oktaedrisch von sechs Schwefel-
atomen umgeben ist. Verbindung 26 liegt in Benzol dimer vor. Dies zeigt, daß das Aluminium auch hier die "Oktaeder-
symmetrie" anstrebt. Da im Protonenresonanzspektrum wieder



nur ein einziges Signal bei $-3,49$ ppm (i.TMS) zu sehen ist, müssen alle Me_2N -Protonen magnetisch equivalent sein. Die mit der CN-Bindung verknüpfte Schwingung ist gegenüber 25 um $20/\text{cm}$ zu höheren Wellenzahlen ($1538/\text{cm}$) verschoben, eine Folge des induktiven Effekts der Cl-Atome. Hieraus folgt als Strukturvorschlag der Doppeloktaeder 30 mit Cl-Brücken. Nicht näher untersucht wurde $\text{Ga}(\text{SCSNMe}_2)_3$. Hier weist das der Verbindung 25 sehr ähnliche IR-Spektrum auf gleichartige strukturelle Verhältnisse.



2.3 Zur Reaktion von Tris(dimethylamino)-alan mit Carbonylverbindungen

2.3.1 Allgemeines

Eine allgemeine Synthese von Enaminen und Aminen geht zurück auf das Mannichverfahren ⁵¹⁾ und dessen Weiterentwicklungen ⁵²⁾. Mit dieser Methode erhält man gute Ergebnisse, wenn als Aminkomponente cyclische sekundäre Amine, wie Morpholin oder Piperidin, eingesetzt werden. Dagegen sind die Ausbeuten an N-dialkylierten Enaminen nach der Mannichreaktion meist nur mäßig gut und besonders schlecht im Falle des Dimethylamins.

In der Umsetzung von anorganischen Amiden mit Carbonylverbindungen hat man in jüngster Zeit einen ungleich bequemeren und besseren Weg zu den Enaminen und Aminen gefunden. Begünstigt wird dieser Reaktionstyp durch die Bildung energiearmer Metalloxide bei der Reaktion.

Zu Beginn der vorliegenden Untersuchung hatte man bereits Arsenamide ⁵³⁾ und Boramide ⁵⁴⁾ eingesetzt. Inzwischen erschienen Arbeiten über die Gewinnung von Enaminen mit Amiden des Zinns ⁵⁵⁾, des Siliciums ⁵⁶⁾ und - besonders eingehend untersucht - Titanamiden ⁵⁷⁻⁶⁰⁾.

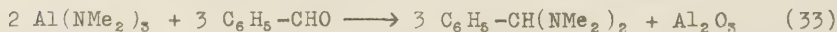
Im Rahmen dieser Arbeit wurde Tris(dimethylamino)-alan als Amid eingesetzt. Dabei sollte vor allem geklärt werden

- 1) ob alle drei Aminogruppen des Aminoalans zur Synthese nutzbar gemacht werden können
- 2) mit welchen verschiedenen Typen von Carbonylverbindungen Reaktion erfolgt und
- 3) ob Aussagen über den Mechanismus der Reaktion möglich sind.

2.3.2 Die Reaktion von Tris(dimethylamino)-alan mit Ketonen und Aldehyden

Die beträchtliche Reaktivität der Al-N-Bindung gegenüber CS_2 wurde in Abschnitt 2.2 demonstriert. Daraus wurde gefolgert, daß $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ auch mit der polaren Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen reagieren würde.

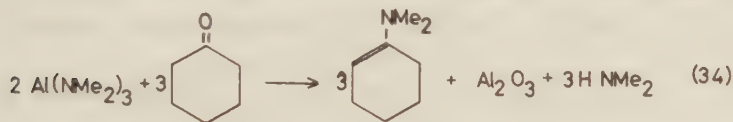
In der Tat setzte zwischen $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ (I₃) und Benzaldehyd rasch Reaktion ein, die im wesentlichen nach (33) abläuft.



Das Aminoal des Benzaldehyds konnte allerdings nur in 48 proz. Ausbeute isoliert werden.

Ebenso führte die Reaktion von I₃ mit Cyclohexanon analog zu den in der Literatur ^{53,56)} beschriebenen Umsetzungen mit anderen Metallamiden in 56 proz. Ausbeute zu einem Enamin, dem Cyclohexenyldimethylamin.

An diesem Beispiel wurde der Lösungsmiteinfluß auf die Reaktion untersucht, sowie die Frage wie viele Aminogruppen des $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ zur Reaktion befähigt sind. Hierzu wurde freigesetztes HNMe_2 quantitativ erfapt. Hierbei entwickelten sich in Gegenwart von Äther in 90 Minuten 83% der nach (34) erwarteten Aminmenge. Weitere I4,5%



(insgesamt also 97,5%) wurden beim Erhitzen des Reaktionsgemisches frei.

In Benzol verlief die Reaktion bei Raumtemperatur sehr langsam. Erst 4stdg. Rückflußkochen brachte die berechnete Menge Dimethylamin.

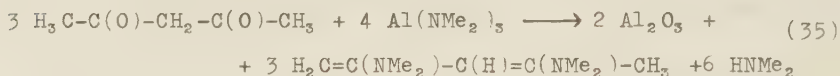
Als Reaktionsrückstand verblieb ein Produkt das 95% des eingesetzten Aluminiums enthielt. Er bestand jedoch nicht aus reinem Al_2O_3 , sondern war vermutlich durch Zersetzungsprodukte des Enamins verunreinigt. Daraus geht eindeutig hervor, daß alle Me_2N -Gruppen von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ zur Reaktion befähigt sind, im Gegensatz zum Tris(dimethylamino)-boran, bei dem nur zwei Me_2N -Gruppen abreagieren⁵⁴⁾.

2.3.3 Die Reaktion von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit Diketonen

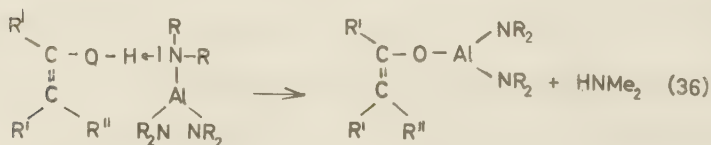
P.Nelson und A.Pelter⁵⁴⁾ erhielten bei Umsetzungen von Tris(dialkylamino)-boranen mit 1,3-Diketonen Enaminketone.

Es fand also nur eine teilweise Aminierung statt.

Nun scheint $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ ein wesentlich stärkeres Aminierungsreagens als $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ zu sein, sodaß eine berechnigte Aussicht bestand, beide Carbonylfunktionen in einem Diketon zur Reaktion zu bringen ^{a)}. In der Tat gelang es, sowohl 1,4- als auch 1,3-Diketone mittels $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ in Dienamine umzuwandeln. Die nach (35) zu erwartende Aminmenge

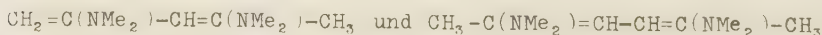


wurde erhalten. Dabei erfolgte insbesondere zu Beginn der Reaktion eine stürmische Dimethylaminentwicklung. Diese führen wir auf eine einfache Reaktion gemäß (36) zurück,



zumal bekannt ist, daß Acetylaceton bei Raumtemperatur zu 76% in der Enolform vorliegt. Der formale Zusammenhang mit einer Solvolyse des $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ ist evident. Über die weiteren Reaktionsschritte, die letztlich zu den Diendiaminen führen, sind keine sicheren Aussagen möglich, da keine Zwischenprodukte abzufangen waren.

Die in 23 bzw. 40 proz. Ausbeute erhaltenen Diendiamine



(31)

(32)

zersetzten sich auch unter N_2 bei Raumtemperatur rasch zu nicht näher untersuchten Folgeprodukten.

Zur Charakterisierung der erhaltenen Enamine diente das Mol.-Gew., der N-Gehalt sowie das Protonenresonanzspektrum (Abb. 5/6). Nach Aussage der Protonenresonanzspektren stehen die konjugierten Doppelbindungen trans zueinander. Die Tatsache, daß die Me_2N -Gruppen in 32 bzw. die endständigen Methylgruppen magnetisch äquivalent sind, scheint gegen eine Aminoaldehyd-Zwischenstufe zu sprechen, da sich aus dieser durch Dimethylamineliminierung sowohl die cis- als auch die trans-Form bilden sollte. Um die praktisch ausschließlich gebildete trans-Konfiguration zu begründen, wäre ein Zwischenprodukt denkbar im Sinne eines Chelatkomplexes des Aluminiums, von dem aus durch Angriff eines weiteren $Al(NMe_2)_3$ Moleküls und Abspaltung des Sauerstoffs ein Dienamin einheitlicher Konfiguration folgt ^{b)}.

-
- a) Nach Abschluß unserer Arbeiten berichtete H. Weingarten ⁶⁰⁾, daß ihm mit $Ti(NR_2)_4$ die "Überführung von Diketonen in Diendiamine gelungen war.
- b) "Ähnliche "Überlegungen führen auch bei 31 zu der Annahme einer einheitlichen Konfiguration.

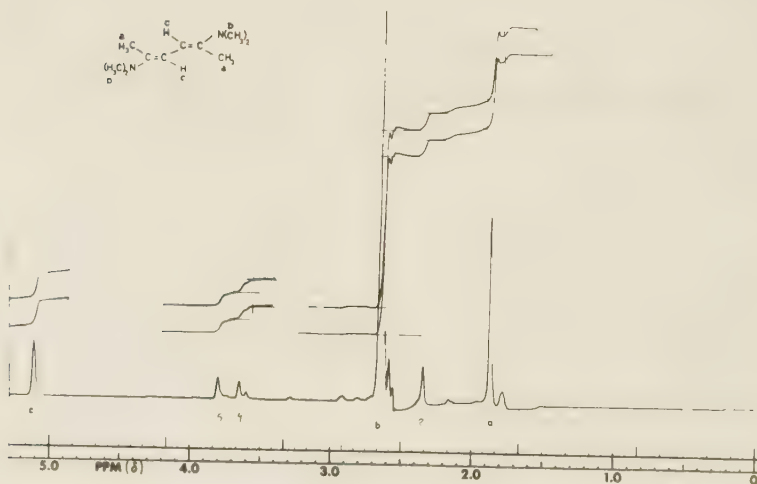
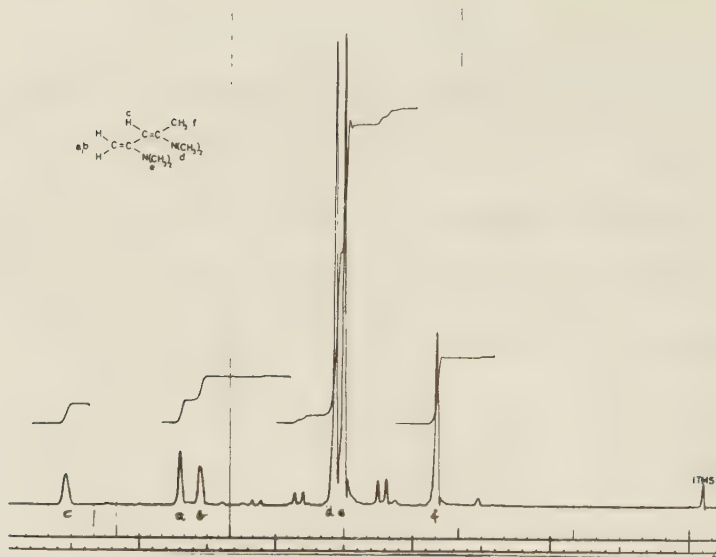
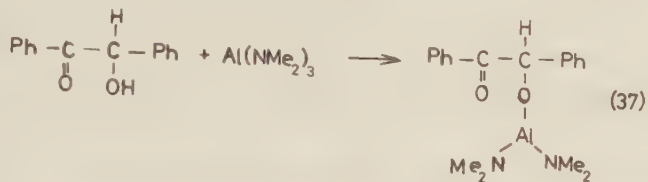


Abb. 5/6: PMR-Spektren von 31 und 32 a)

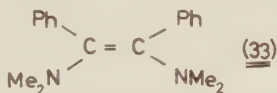
a) die Signale bei 2, 4, 5, lassen sich einer Verbindung mit endständiger =CH₂ - Gruppe zuordnen.

2.3.4 Die Umsetzung von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit Benzoin

In Analogie zu den Umsetzungen von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit Di-
ketonen sollte (37) als erster Reaktionsschritt statthaben.

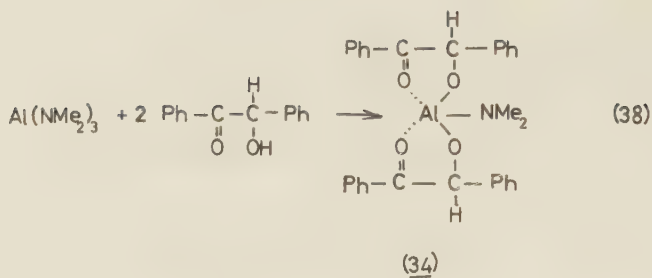


Über dieses Zwischenprodukt könnte durch weitere Aminierung
letztlich das 1,2-Diphenyl-1,2-bis(dimethylamino)-äthylen (33)



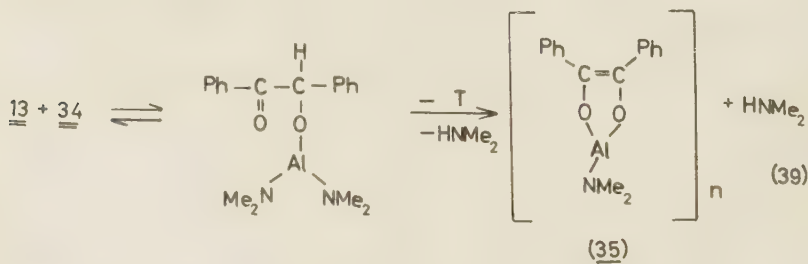
gebildet werden, wenngleich die am Carbonyl-C-Atom gebundene
Phenylgruppe die Reaktion erschwert (vgl. 2.3.2.2 und
Lit.56,57).

Bei der Reaktion von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit Benzoin im Molverhältnis
1:2 entstanden pro Mol Benzoin 0,84 Mol Dimethylamin und
in 58 proz. Ausbeute wurde ein gelbes, benzolunlösliches
Produkt erhalten, das ein Verhältnis von Al:N:Benzoinrest
wie 1:1:2 besitzt. Das IR-Spektrum des Produkts ist dem
des Benzoins sehr ähnlich, jedoch mangelt ihm die OH-Bande
und auch die Carbonylbande zeigt verringerte Intensität.
Danach hat Reaktion (38) stattgefunden, wobei ein
Bis(benzoinyl)-dimethylamino-alan (34) anfiel. Dieses schmilzt
bis 300°C nicht. Die Hydrolyse liefert Benzoin .



Setzt man hingegen die Komponenten im Molverhältnis 1:1 um, so löst sie sich der nach (38) gebildete Niederschlag auf. Beim Rückflußkochen wurde weiteres Dimethylamin frei, bis je Mol Benzoin 2 Mol Dimethylamin entstanden waren. Ähnlich reagierte 34 mit der entsprechenden Menge $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$. In diesem Falle wird beim Rückflußkochen pro Mol Benzoin noch ein Mol Dimethylamin frei.

Diese Ergebnisse legen zusammen mit den analytischen Daten einen Reaktionsablauf nach (39) nahe.



35 fällt aus der Benzollösung mit Pentan als hellbraune Substanz aus. Sie ist in Äther gut löslich und die Verhältnisanalyse ergibt für $\text{Al:N:Benzoinrest}=1:1:1$.

Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol brachten zwischen 800 und 980 streuende Werte; hieraus ergibt sich n zu 3.

Für Struktur 35 spricht das Fehlen von ν OH und ν CO im IR-Spektrum. Die Bande der C=C-Doppelbindung ist nicht mehr gut lokalisierbar, da sie mit Schwingungen des Phenylrestes überlagert.

Die Hydrolyse von 32 ergibt Benzil. Dieses muß wohl durch Redoxreaktion aus dem bei der Hydrolyse von 35 zunächst anfallendem 1,2-Diphenyl-1,2-dihydroxy-äthylen gebildet werden.

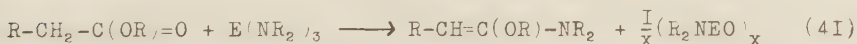
Daß die Umsetzung nicht zu dem erwarteten En-diamin führt dürfte mit der großen Stabilität des Fünfringsystems in 35 in Zusammenhang gebracht werden.

2.3.5 Die Umsetzung von $Al(NMe_2)_3$ mit Carbonsäureestern

Die Reaktionen von $B(NMe_2)_3$ oder $P(NMe_2)_3$ mit Carbonsäureestern ergaben bisher immer Säureamide ^{54,61)} nach (40),

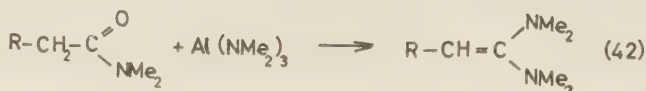


während der Weg zum Vinylderivat im Sinne von (41) stets versperrt blieb:



Es war nun von Interesse zu erfahren ob das starke Aminierungs-

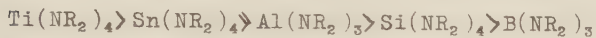
reagens $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ Carbonsäureester über die Stufe des Säureamides hinaus zu I,I-Bis(dimethylamino)-äthylenen oder gar den Weg nach (43) zu Tris(dimethylamino)-methanderivaten öffnen würde.



Die Versuche zeigen, daß es auch mit $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ nicht gelang, Umsetzungen über die Stufe der Säureamide hinaus zu erzwingen. Erhalten wurde in 56 proz. Ausbeute das Benzoesäuredimethylamid aus Benzoesäureäthylester bzw. in 31 proz. Ausbeute das Buttersäurediäthylamid aus Buttersäureäthylester. Die mäßigen Ausbeuten legen nahe, daß sich Komplexe zwischen den Al-alkoholaten und den Säureestern bzw. -amiden bilden, wenngleich hierfür der experimentelle Beweis aussteht. Auch die Alkoxyalane wurden nicht nachgewiesen.

Aus den vorliegenden Untersuchungen, die zum Teil fragmentarisch sind und vor allem einer qualitativen Orientierung dienten, folgt, daß $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ in der Reihe der Amidierungsmittel den Zinnamiden zur Seite zu stellen

ist. Unübertroffen in Anwendungsbreite und Reaktivität ist das $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$. Somit kann man folgende Reihe sinkender Aminierungstendenz aufstellen:



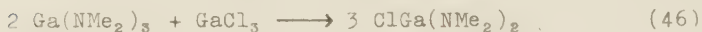
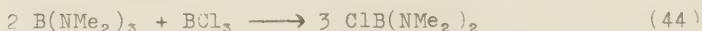
Es ergänzt somit, insbesondere wegen seiner leichten Darstellbarkeit, die Reihe der Aminierungsmittel vortrefflich.

2.4 Zur Reaktion von Amiden mit Halogeniden der

III. Hauptgruppe des Periodensystems

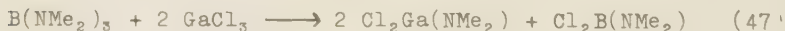
2.4.1 Allgemeines

Der Reaktionstyp des Ligandenaustausches ist in der Bor-, Aluminium- und Galliumchemie schon lange bekannt. Als Beispiele seien angeführt:



Dem Austausch ist eine Addition vorgelagert. Derartige Reaktionen sind vor allem zwischen Amiden und Halogeniden desselben Elementes beschrieben, jedoch zeigte I.K.Ruff¹⁰, daß $\text{Al(NMe}_2)_3$ auf BCl_3 aminierend wirkt.

Um einen neuen Weg zu Dimethylaminogallanen zu beschreiten, untersuchten wir die Reaktion von $\text{B(NMe}_2)_3$ mit Galliumtrichlorid und erwarteten dabei eventuell eine Umsetzung nach (47):



2.4.2.1 Zur Reaktion von Dialkylaminogallanen mit

AlBr_3 und GaCl_3

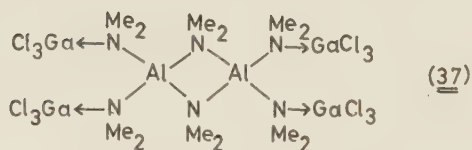
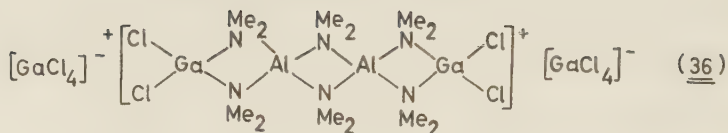
Umsetzungen nach (45) werden normalerweise in Abwesenheit eines Lösungsmittels ausgeführt. Beim Vermischen der feingepulverten Substanzen setzt meist eine exotherme Reaktion

ein. Aus der klaren Schmelze kristallisiert beim Abkühlen das Komproportionierungsprodukt aus. Daß bei derartigen Reaktionen zunächst Addukte entstehen, wurde zwar postuliert, aber noch nicht schlüssig bewiesen.

Wie die Versuche zeigen, gelingt es jedoch Addukte von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit AlBr_3 oder GaCl_3 darzustellen, wenn man in Lösung arbeitet. Dabei bildet sich auch bei einem Unterschuß von GaCl_3 gegenüber $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ stets $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$ und nicht etwa das 1:1-Addukt. Diese Addukte sind bei Raumtemperatur wochenlang haltbar und in Benzol oder Pentan im Gegensatz zu den Komproportionierungsprodukten $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{AlX}_n$ unlöslich. Verwendet man als Base $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$, so erhält man dagegen 1:1-Verbindungen, die bei 20° instabil sind.

2.4.2.2 Struktur der "Addukte"

Die IR-Spektren der Addukte (vgl. Tab. 4) sind im Gebiet der NMe_2 -Schwingungen bandenarm. Die Bandenlage gleicht weitgehend der im $(\text{Cl}_2\text{Al}(\text{NMe}_2))_2$ beobachteten, nur fehlen hier noch die Banden bei 1058, 976 und 807/cm. Daher muß man für die Struktur der Addukte fordern, daß alle Stickstoffatome mit der KZ 4 vorliegen. Hierfür bieten sich vor allem zwei Strukturvorschläge 36 und 37 an. Dabei erscheint 36 aus mehreren Gründen wahrscheinlicher als 37:



Tab. 4: IR-Spektren von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{ AlBr}_3$ und $\cdot 2 \text{ GaCl}_3$

$\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{ AlBr}_3$	$\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{ GaCl}_3$	$\text{Cl}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$
I224 st	I222 st	I230 st
II67 st	II67 m	II74 m
II03 Sch	IIII st	III5 Sch
I093 st	II04 Sch	II04 st
		I058 m
I009 st,b	IOI7 st,b	IOIO st
		976 st
877 st,b	879 st,b	887 st,b
		807 st

Zuordnung von $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ siehe Seite 28

- 1) das $(\text{GaCl}_4)^-$ -Ion wird sehr leicht gebildet ^{a)},
- 2) die Unlöslichkeit in Benzol legt einen salzartigen Aufbau nahe,
- 3) die Me_2N -Gruppen sind alle in Brückenpositionen.

Das mit $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ erhaltene I:I-Addukt bestätigt eine Anlagerung von EX_3 an die freien Me_2N -Gruppen im Dimeren; dies entspricht den Ergebnissen der Reaktion von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit BCl_3 ^{II)}, (der sich allerdings ein rascher Ligandenaustausch anschließt) und beweist, daß auch mit stärkeren Lewis-Säuren die Brücken N-Atome nicht oder nur sehr langsam angreifbar sind, da sie ja erwartungsgemäß kaum noch basischen Charakter besitzen.

Beim Erhitzen der "Addukte" gehen diese aus 36 wahrscheinlich in Struktur 37 über, von der aus dann der Substituentenaustausch einsetzt.

2.4.3 Zur Reaktion von Dialkylaminoboranen mit AlBr_3 und GaCl_3

2.4.3.I Allgemeines

Die Literatur enthält bisher kaum Angaben über die Reaktion von Aminoboranen mit Metallhalogeniden. H.Nöth et al. ⁶²⁾ untersuchten die Einwirkung von TiCl_4 auf $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$,

a) IR-Untersuchungen im Bereich der Ga-Cl-Schwingungen (unterhalb $400/\text{cm}$), waren zur Zeit der Durchführung dieser Arbeit nicht ausführbar.

M.F.Lappert et al. ⁶³⁾ berichtet von Umsetzungen mit SnCl_4 . Eingehender untersuchte R.Schell ⁶⁴⁾ das Verhalten der Aminoborane gegenüber verschiedenartigen Metallhalogeniden, während I.Geisler ⁶⁶⁾ vor allem die Aminoborane des Typs $\text{YB}(\text{NR}_2)_2$ als Basenkomponente studierte.

Bei den eigenen Untersuchungen interessierten vor allem drei Fragen:

- 1) wird jede Me_2N -Gruppe eines Aminoborans von der Lewis-Säure angegriffen oder nicht, oder ist die durch $\text{BN}-\pi$ -Bindung verminderte Basizität (vor allem bei Verbindungen, die nur noch eine zur Rückbindung befähigte Gruppe enthält) des Stickstoffs für eine Wechselwirkung ungenügend basisch,
- 2) welche Strukturen sind diesen Addukten zuzuschreiben, und
- 3) sind durch Thermolyse der Addukte Aminoalane und Aminogallane bequem zugänglich.

2.4.3.2 Ergebnisse

Wegen der guten Löslichkeit von AlBr_3 bzw. GaCl_3 in Kohlenwasserstoffen dienten diese als Bezugssäuren, während die Base stärker variiert wurde. In der Tabelle 5 sind die erhaltenen Addukte zusammengestellt.

Die besten Ergebnisse wurden mit GaCl_3 in Pentan erzielt, wegen der leichten Trennung der Reaktionsprodukte. Die Addukte wurden umso instabiler, je geringer die Anzahl der Aminogruppen am Bor war, vor allem bewirkt das Cl-Atom

Tab. 5 Addukte von Dimethylaminoboranen mit AlBr_3 bzw. GaCl_3

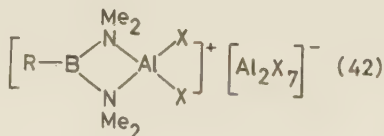
$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ (<u>38</u>)	$\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ (<u>39</u>)	$\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ (<u>40</u>)	Me_2BNMe_2 (<u>41</u>)
<u>38</u> · 3GaCl_3	<u>39</u> · 2GaCl_3	<u>40</u> · 2GaCl_3	<u>41</u> · GaCl_3
<u>38</u> · 3AlBr_3		<u>40</u> · GaCl_3	<u>41</u> · AlBr_3
<u>38</u> · 2GaCl_3			
<u>38</u> · 2AlBr_3			

in $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ eine starke Stabilitätsabnahme. Mögliche Zersetzungsprodukte werden in Abschnitt 2.4.3.4 besprochen. Während die $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$ -Addukte in Benzol unlöslich sind, werden diese in Benzol löslich, wenn man eine Me_2N -Gruppe in $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$ gegen Halogen oder eine Organylgruppe austauscht.

2.4.3.3 Struktur

Die IR-Spektren der Addukte unterscheiden sich beträchtlich von denen der Ausgangsverbindungen. Die bisher getroffenen Bandenzuordnungen führen nur zu ungesicherten Strukturaussagen. Insbesondere fehlt der für bestimmte Gerüstschwingungen wichtige Teil des Spektrums zwischen 600-200/ cm . Des weiteren sind die Verbindungen so extrem hygroskopisch und hydrolyseempfindlich, daß für Banden im Bereich der NH- und OH-Schwingungen um 3300 und 1600/ cm nicht sicher entschieden werden konnte, ob die Banden dem Addukt gemein sind oder von einem Hydrolyseprodukt herrühren. Fraglich ist außerdem, ob die Addukte strukturell

einheitlich sind oder nicht schon teilweise oder vollständig einer Umlagerung unterlegen sind. Daß derartiges nicht auszuschließen ist, zeigt eine Veränderung der Spektren von $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2 \cdot 2 \text{GaCl}_3$, das innerhalb von 30 Min. einer beträchtlichen Wandlung unterlag. Schließlich konnte I. Geisler⁶⁶⁾ zeigen, daß eine Bande bei 1520-1590/cm, die allgemein einer starken BN-Bindung zugeschrieben wird (vgl. dazu H.J. Becher⁶⁵⁾) nicht als Beweis für eine Dimethylamino-Gruppe mit starker π -Bindung zum Bor gelten kann, da sie auch bei Verbindungen erscheint denen man eine Ringstruktur nach 42 zuschreiben muß.

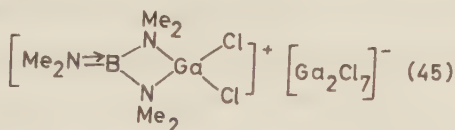


PMR- und auch ¹¹B-NMR-Aufnahmen scheiterten an den Lösungseigenschaften der Verbindungen.

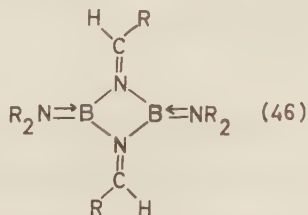
Strukturvorschläge stützen sich daher vor allem auf das chemische Verhalten der Verbindungen bzw. einem Vergleich mit ähnlichen Verbindungen.

I. Geisler⁶⁶⁾ fand z. B. bei der Umsetzung von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ mit AlBr_3 ein 1:3-Addukt. Dessen PMR-Spektrum zeigt nur ein Signal. Hingegen findet man für $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 3 \text{GaCl}_3$ und $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 3 \text{AlBr}_3$ zwei Signale im Verhältnis 1:2.

Sie haben für $B(NMe_2)_3 \cdot 3 GaCl_3$ (43) die chemische Verschiebung +4,99 und 5,02 ppm, für $B(NMe_2)_3 \cdot 3 AlBr_3$ (44) eine Verschiebung von +4,94 und 5,02 ppm (jeweils bezogen auf Benzol ^{a)}). Der geringe Unterschied in der Abschirmung der Methylprotonen kann durch eine ähnliche Beanspruchung der freien Elektronenpaare an den N-Atomen, einmal durch die π -Bindung zum Bor, zum anderen durch die koordinativen Bindungen zum Metallatom erklärt werden. Diese PMR-Spektren beweisen, daß das 3.Metallhalogenid nicht an der 3.Aminogruppe von $B(NMe_2)_3$ angreift. Danach erscheint uns die Struktur 45 als die wahrscheinlichste. Diese Struktur muß



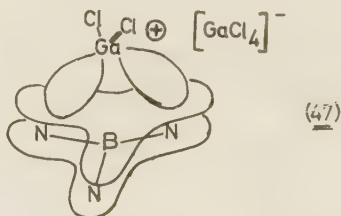
allerdings eine wohl nicht unbeträchtliche Ringspannung aufweisen. Dennoch erscheint sie im Lichte der jüngst synthetisierten Verbindungen von Typ 46 als plausibel.



-
- a) Eine Integration des Benzolsignales ergab ein Verhältnis von 7-8 Molekülen Benzol pro Molekül Addukt.

Mit diesem Modell schwieriger zu erklären ist die Temperaturabhängigkeit der PMR-Spektren. Bei 80°C zeigt 43 nur noch ein einziges Signal, während bei 44 die Aufspaltung nur noch 3,9 Hz beträgt, ohne daß die sehr scharfen Signale eine Verbreiterung zeigen. Daher ist ein schneller Wechsel der Aminogruppen unwahrscheinlich. Erklärbar wäre dieser Befund durch die Annahme, daß sich die "salzartige Struktur" 45 in eine reine Adduktstruktur $B(NMe_2)_3 \cdot 3 GaCl_3$ bei erhöhter Temperatur umwandelt.

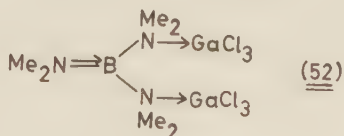
Man kann aber auch die folgende Hypothese zur Diskussion stellen. Geht man von der Annahme aus, daß die Gerüstatome des Tris(dimethylamino)-boran bei der Adduktbildung keine Umhybridisierungen erleiden, so wären koordinative Bindungen über die Molekülorbitale möglich etwa nach 47.



Hierbei könnte es zu Wechselwirkungen zwischen Bor- und Metallatom bzw. Metall und π -Elektronensystem kommen, Wechselwirkungen die bei erhöhter Temperatur begünstigt würden. Mit dieser Hypothese vereinbar sind die bisher gemessenen ¹¹B-Spektren z. B. der Addukte mit $YB(NMe_2)_2$ ⁴⁶⁾,

die nur Verschiebungen von -3 bis -5 ppm gegenüber den freien Liganden aufweisen, während z. B. in dem Addukt $\text{Me}_2\text{B}(\text{NMe}_2) \cdot \text{AlBr}_3$ erwartungsgemäß eine Verschiebung von -29,6 ppm (gem. -74 ppm, $\text{Me}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$ -44,6 ppm) beobachtet wird. Hier führt die Adduktbildung zu einer einfachen B-N-Bindung, die zur Folge hat, daß die Abschirmung des Boratoms sehr viel kleiner wird. Diese Addukte bilden dann nach diesem Modell den "Übergang zu den von G.Schmid, H.Nöth und J.Deberitz ⁶⁷⁾ aufgefundenen π -Komplexen $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_6$ ^{a)}.

Für die Strukturen von $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$ (48), $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{AlBr}_3$ (49), $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2 \cdot 2 \text{GaCl}_3$ (50) und $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2 \cdot 2 \text{GaCl}_3$ (51) gilt ähnliches. Jedoch zeigt die Tatsache, daß es mit $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ nicht gelang ein 1:1 Addukt zu isolieren deutlich, daß für 48 Struktur 52 unwahrscheinlich ist.



Wie schon erwähnt, zeigt $\text{Me}_2\text{B}(\text{NMe}_2) \cdot \text{AlBr}_3$ die erwartete Verschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum. Die PMR-Signale dieser Verbindung erscheinen bei δ -2,31 (NMe_2) bzw. -0,71 (BMe) ppm.

a) Hier wird eine Verschiebung des ¹¹B-Signals um +6,1 ppm gefunden.

Zweitägiges Stehen der Probe weist mit einer Vielzahl von Signalen (bei δ : -2,07, -1,98, -1,85, -0,62, -0,37 ppm) darauf hin, daß sehr weitgehende Zersetzungen stattgefunden haben müssen. Es ist jedoch nun sicher, daß eine π -Rückbindung von Stickstoff zu Bor die Bildung von Additionsverbindungen im Sinne der Lewis'schen-Säure-Base-Theorie nicht verhindert.

2.4.3.4 Chemisches Verhalten und Thermolyse

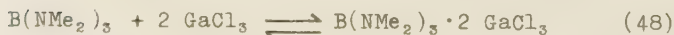
In diesem Abschnitt soll das Verhalten von $B(NMe_2)_3 \cdot 2 GaCl_3$ (48) ausführlich diskutiert werden.

Das PMR-Spektrum von 48 in ätherischer Lösung zeigt zunächst ein starkes Signal bei δ -2,54 ppm, neben zwei kleineren bei δ -2,66 und -2,74 ppm, die beim Aufbewahren bei -20° innerhalb von drei Wochen an Intensität zugenommen haben (siehe Abb.4). Kontrollaufnahmen in ätherischer Lösung zeigen, daß das Signal bei δ -2,54 ppm freiem $B(NMe_2)_3$ zuzuschreiben ist, was auch das ^{11}B -NMR-Spektrum mit einem Signal bei -27,5 ppm ($B(NMe_2)_3$: -27,3 40) bestätigt. Das PMR-Signal bei -2,74 ppm kommt einem Zersetzungsprodukt zu, das Signal bei -2,66 ppm vermutlich dem $ClB(NMe_2)_2$.

Diese Fakten beweisen, daß

I) in Äther die Komponenten zurückgebildet werden, d.h.

daß das Gleichgewicht der Reaktion (48) nach links



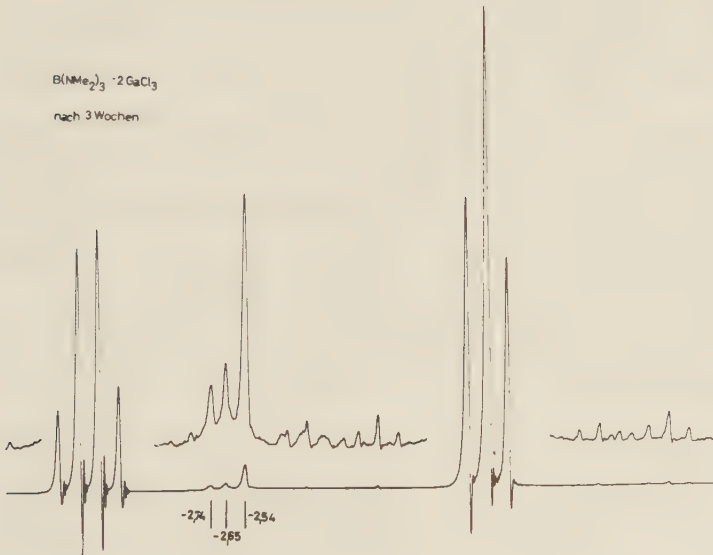
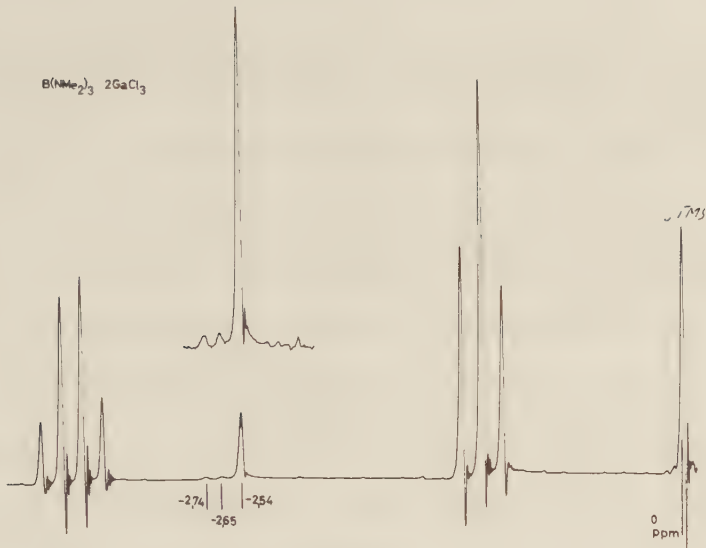


Abb. 4: PMR-Spektrum von $B(NMe_2)_3 \cdot 2GaCl_3$ in Äther

verschoben wird und $B(NMe_2)_3$ eine schwächere Base als Diäthyläther ist,

2) bei ZT eine langsame Umlagerung stattfindet.

Bei der Thermolyse von 48 sublimierte neben geringen Mengen eines nicht identifizierten "Öles, ein wachsartiger weißer Festkörper, der sich durch Resublimation nicht reinigen ließ und deshalb wohl stark streuende Analysenwerte ergab. Im PMR-Spektrum zeigt das Produkt in "Äther ein Signal bei δ -2,74 ppm, in Benzol bei -1,95 ppm (i.TMS), das je nach Ansatz bzw. Reinigungsverfahren von Signalen bei -2,25; -2,14; -1,83; -0,26 und -0,23 ppm (in Benzol) wechselnder Intensität begleitet ist.

Das IR-Spektrum dieses festen Zersetzungsproduktes ähnelt dem von $Cl_2Al(NMe_2)$ zeigt jedoch noch eine starke und scharfe Bande bei 3230/cm, die einer N-H-Bindung entspricht. Alle Werte sind mit der Annahme eines $Cl_4Ga_2(NMe_2)_2$ verträglich, wenn auch nicht voll beweisend. Da kein $ClB(NMe_2)_2$ oder eine andere borhaltige Substanz nachweisbar war, spricht das Ergebnis der Thermolyse gegen einen einfachen Ligandenaustausch.

Das Massenspektrum des zweifach sublimierten Produktes liefert Hauptsignale ^{a)} bei m/e 281 (11%), 207 (100%) und

a) Angegeben ist das jeweils höchste Signal einer Isotopengruppe, die Prozentangaben beziehen sich auf m/e 207=100%.

96 (16%). Diese kommen Verbindungen oder Fragmenten zu, die weder Bor noch Chlor oder Gallium enthalten, also rein organischen Ursprungs sind. Hingegen entsprechen die Signale bei m/e 200 (72%), 186 (27%) und 141 (7,5% nach der Isotopenverteilung Verbindungen die zwei Cl- und ein Ga-Atom im Fragment enthalten (Verhältnis ber. I:I,33:0,55; gef. I:I,27:0,7). Da GaCl_2^+ m/e 141 besitzt, müssen sich die höheren Signale einem $\text{GaCl}_2 + 45$ bzw. $+59$ zuordnen. Zusammen mit der Erfahrung bei der Fragmentierung von Aminoalanen (vgl. Abschnitt 2.I.4.4) im Massenspektrometer legen diese Massen die Molekülionen $\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{H}(\text{NMe}_2)^+$ bzw. $\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{Me}(\text{NMe}_2)^+$ nahe. Jedoch konnte kein Signal für das Mutterion $(\text{Cl}_2\text{GaNMe}_2)_2$ gefunden werden, auch entspricht der weitere Abbau nicht dem des entsprechenden Aminoalans.

Die Signale unter m/e 60 entsprechen den auch bei Amino-boranen und -alanen gefundenen Fragmenten und werden von Aminbruchstücken hervorgerufen.

Führt man die Thermolyse der Addukte direkt im Massenspektrometer aus, so ändert sich das Aussehen des Massenspektrums. Hier liegt das stärkste Signal bei m/e 186, das Signal bei m/e 200 sinkt unter 3%, das bei m/e 207 auf 15% ab. Mit geringer Intensität finden sich noch Signale von m/e 207-531, die alle frei sind von Bor, Halogen und Gallium. In Übereinstimmung mit der präparativen Thermolyse fand sich

im gesamten Massenspektrum kein Signal, das einer Borverbindung zugeordnet werden konnte.

Aus diesen Messungen folgt, daß sich die Addukte leicht unter Wasserstoffwanderungen zersetzen, bei erhöhter Temperatur wandern auch Methylgruppen. Außerdem bilden sich rein organische Verbindungen mit höherem Molekulargewicht, die vermutlich für die wachsartige Beschaffenheit des damit verunreinigten $\text{Cl}_2\text{GaNMe}_2$ verantwortlich sind. So dürfte es sich auch bei den von J. Geisler⁶⁶⁾ bei der Pyrolyse von $\text{PhB(NMe}_2)_2 \cdot 3 \text{ AlBr}_3$ erhaltenen viskosen Ölen weitgehend um solche organischen Verbindungen handeln.

Wie die Versuche zeigen, sind bei Verbindungen mit gleichen Zentralatomen Komproportionierungen ohne Schwierigkeiten zu bewerkstelligen. Sind zwei verschiedene Zentralatome beteiligt, so treten, wohl wegen stärkerer Unterschiede in der thermodynamischen Stabilität der Bindungen, eine Reihe von Schwierigkeiten auf, welche dem einfachen Ligandenaustausch hinderlich sind. Es scheint, daß die B-N-Bindung in der Reihe der Amide der Elemente der III. Hauptgruppe die stabilste ist, und $\text{B(NR}_2)_3$ daher ein schlechtes Aminierungsreagens darstellt. Wenn sich dennoch Anzeichen für den Ligandenaustausch abzeichneten, dann augenscheinlich nur, wegen der dimeren Natur der Aminoalane bzw. -gallane. Eine weitere Komplikation erfahren diese Systeme durch Redoxreaktionen⁶⁶⁾, die hier aber nicht mehr diskutiert werden sollen.

2.5 Massenspektrometrische Untersuchungen von Aminoboranen

2.5.1 Allgemeines

In der organischen Chemie ist die Massenspektrometrie als Hilfe zur Strukturaufklärung weit verbreitet. Es gilt, daß beim Abbau des Moleküls im Massenspektrometer das Bestreben vorherrscht, die Energiebilanz der Spaltungsreaktionen so günstig wie möglich zu gestalten. Somit bilden sich im Massenspektrometer bevorzugt Fragmente die entweder eine positive Ladung stabilisieren oder die durch Abspaltung energiearmer ungeladener oder radikalischer Teile entstehen. Der Vergleich von Fragmenten beim Abbau (das Fragmentierungsverhalten) kann zum Strukturbeweis für unbekannte Verbindungen herangezogen werden.

In der anorganischen und metallorganischen Chemie mit ihren sehr vielfältigen Strukturen und verschiedenen Bindungstypen, verwendet man bisher die Massenspektrometrie zur Bestimmung der Molekularmasse der Verbindungen, wesentlich weniger jedoch zum Strukturbeweis. Erst im Laufe der letzten beiden Jahre bedient man sich der Massenspektrometrie in der Metallcarbonylchemie zur Festlegung relativer Bindungsstärken.

Für einige Probleme, die im Laufe dieser Arbeit auftraten (vgl. 2.4 und 2.8), schien es nützlich, das Fragmentierungs-

verhalten von Aminoboranen systematisch zu untersuchen. Im Anhang sind in den Tab. I bis 9 die Massenspektren einiger Aminoborane aufgeführt.

2.5.2 Der Abbau von Aminoboranen im Massenspektrometer

Im folgenden sollen Vergleiche der Massenspektren der Verbindungen $B(NMe_2)_3$ (38), $PhB(NMe_2)_2$ (53), $ClB(NMe_2)_2$ (39) und $B_2(NMe_2)_4$ (54) eingehender diskutiert werden. In Tab. 6 sind die dafür wichtigsten Molekülfragmente zusammengestellt.

Tab. 6 Vergleich der Massenspektren von Aminoboranen

	$B(NMe_2)_3$	$PhB(NMe_2)_2$	$ClB(NMe_2)_2$	$B_2(NMe_2)_4$
$M-I(H)^+$	--	75 ^{a)}	50	--
$M-I5(Me)^+$	0,5	20	50	36
$M-(NMe_2)^+$	200	95	100	190
$M-(X)^{b)+}$	--	14	65	600
$M-2H^{++}$	14,6	--	16	--
$M-(H+Me)^{++}$	6,5	--	--	--

a) die Prozentangaben beziehen sich hier auf das Mutterion M^+

b) $X=Ph, Cl, B(NMe_2)_2$

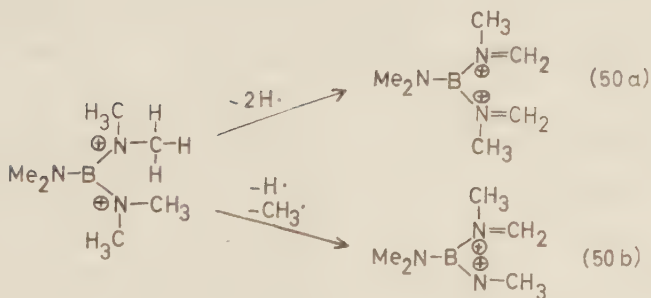
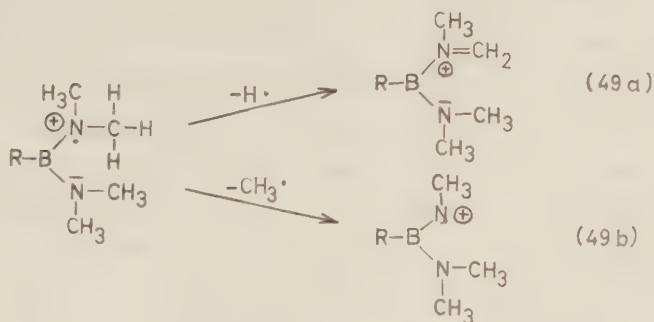
Aus diesen Werten sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1) Bis(dimethylamino)-borane (53, 39) haben das Bestreben, sich durch Abspaltung von Wasserstoffatomen oder Methylradikalen zu stabilisieren nach (49)

2) das Mutterion von 38 ist im Vergleich zu 53 und 39 stabiler

Zur Erklärung bieten sich zwei Möglichkeiten: a) der induktive Effekt der Cl- oder Ph-Gruppe schwächt die C-H- bzw. N-CH₃-Bindung, b) der Verlust eines Elektrons aus B(NMe₂)₃ stört die Mesomeriestabilisierung des Moleküls nur sehr wenig.

Erst der Verlust eines zweiten Elektrons aus 38 führt zu einem 53 bzw. 39 analogen Abbau (50).



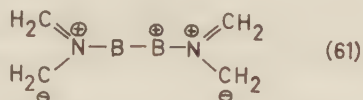
Doppelt geladene Ionen wurden für 38 und 53 (allerdings für die reinen Moleküle) schon von M.J.S.Dewar, und P.Rona ⁶⁸⁾ gefunden. Die Autoren vermuten, daß stabile, doppelt geladene Molekülionen nur bei aromatischen oder hoch ungesättigten Verbindungen stabilisiert werden d.h. bei mesomeriefähigen Systemen.

Ungeklärt ist bisher die Diskrepanz über das Molekulargewicht dieser doppelt geladenen Ionen. Nach M.J.S.Dewar und P.Rona ⁶⁸⁾ bildet es sich direkt aus $B(NMe_2)_3$ durch Verlust zweier Elektronen. Wir beobachteten (bei 70 eV) von diesem Ion nur geringe Mengen, dagegen mit I4,6% Häufigkeit ein nach (50) "stabilisiertes" Ion, in 6,5% Häufigkeit ein nach (50 b) entstandenes. Deshalb sind Zweifel an den von M.J.S.Dewar und P.Rona ⁶⁸⁾ beschriebenen massenspektrometrischen Beobachtungen angebracht. Auf jeden Fall folgt, daß sich Aminoborane, denen Elektronen entzogen werden, durch Abspaltung von H und Ausbildung einer $N=CH_2$ -Gruppierung stabilisieren.

Vergleicht man bei 53 und 39 die Konkurrenz bezüglich der Abspaltung einer Aminogruppe einerseits und des Restes X andererseits, so liegt sie bei 53 zugunsten eines Ph-Verlustes, bei 39 für beide Gruppen etwa gleichwertig. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß bei Amino-chloro-alanen keine Abspaltung von Cl im Massenspektrometer beobachtet werden konnte, ein Unterschied der

z. B. auch chemisch bei der Aminolyse zum Tragen kommt.

Bei $B_2(NMe_2)_4$ spaltet erwartungsgemäß die B-B-Bindung auf. Dabei zeigt das Fragment m/e 99 ein appearance potential von $(13,8 \pm 0,3) \text{ eV}$, das Mutterion m/e 198 von $(6,7 \pm 0,3) \text{ eV}$ ^{a)}. Daneben finden sich aber auch Fragmente großer Häufigkeit unter Erhalt der B-B-Bindung. Allerdings ist darunter nur ein Fragment mit einem Verhältnis 2B:2N, für das man die "Formel" (6I) angeben muß.



Die ungewöhnliche Stabilität dieses Ions ist im Zusammenhang mit einem weitgehenden Ladungsausgleich über die sich überlappenden p-Orbitale zu sehen. Hiermit wird erneut bekräftigt, daß eine Konfiguration $\text{B}-\overset{+}{\text{N}}=\text{CH}_2$ bei allen Aminoboranen günstig ist.

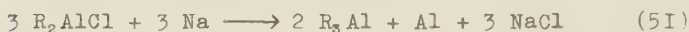
Bei Massenzahlen unter m/e 60 werden die Massenspektren bei allen untersuchten Aminoboranen durch Aminbruchstücke bestimmt. Diese haben aber für die Interpretation keine Aussagekraft.

a) Die Werte sind nicht geeicht.

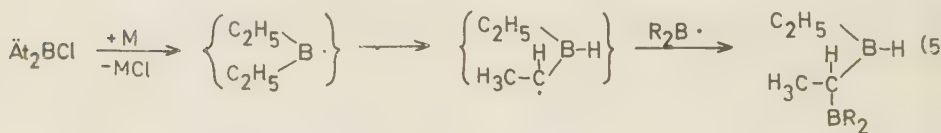
2.6 Zur Reduktion von Bis(dialkylamino)-chloro-alanen

2.6.I Allgemeines

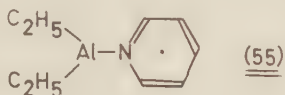
Die Enthalogenierung von Chloralanen bietet sich als Methode zur Gewinnung von Verbindungen mit Al-Al-Bindungen an. In der Literatur wird darüber nur spärlich berichtet. E.Wiberg et al.⁶⁹⁾ gelangten bei der Reduktion von Me_2AlCl nur zu R_3Al und Al nach (5I).



I.Dvorak⁷⁰⁾ konnte für diese Reaktion nachweisen, daß als Zwischenstufe NaAlR_4 gebildet wird, das mit überschüssigem ClAlR_2 sofort weiterreagiert. Dies bedeutet, daß Na alkyliert wird und die Zwischenstufe $\text{R}_2\text{Al}\cdot$ oder $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2$ wenig wahrscheinlich ist. R.Köster et al.⁷¹⁾ untersuchte die Enthalogenierung der homologen Borverbindung, $\text{Ät}_2\text{BCl}$, mit Alkalimetall. Isolierte Zwischenprodukte enthielten B-H-Bindungen. Für deren Bildung wird ein Radikalmechanismus (52) vorgeschlagen:



Die gebildeten Radikale sind in Gegenwart von Pyridin stabil und intensiv rot oder blau gefärbt, und auch bei der Enthalogenisierung von $R_2AlCl \cdot Pyr.$ in THF wurden mit Li die Radikale vom Typ 55 als dunkelblaue Niederschläge erhalten.



2.6.2 Enthalogenisierung von $(Me_2N)_2AlCl$ mit Na/K-Legierung

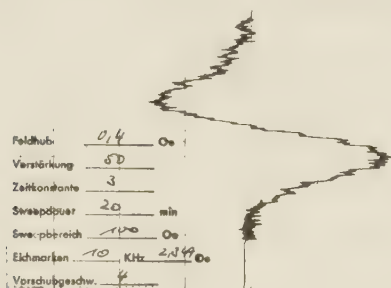
Der Entzug von Chlor aus $(Me_2N)_2AlCl$ mittels Na/K-Legierung erfolgte in Petroläther, da von G.Schmid ⁷²⁾ bei der Reduktion von Bu_2BCl hierbei die besten Ergebnisse erzielt wurden. Unsere Versuche zeigen, daß die Enthalogenisierung nur sehr zögernd stattfindet, selbst bei 12 std. Rückflußkochen, ja selbst bei Erhitzen ohne Lösungsmittel reagierte nur ein Teil des Chloralans ab. Isoliert wurden stets nur die Ausgangsprodukte. Da bei der Hydrolyse der Sublimationsrückstände kein H_2 entstand, konnte in ihnen keine niederwertige Al-Verbindung enthalten sein. Man muß wohl annehmen, daß die reduzierten Produkte sehr rasch einer sekundären Reaktion unterliegen.

Daß bei diesen Reaktionen ebenfalls Radikale auftreten, läßt sich durch Umsetzungen in Gegenwart von Pyridin zeigen. Wie bei der Reduktion von $R_2AlCl \cdot \text{Pyridin}$ ⁷⁰⁾ erhielt man

beim Entzug von Halogen aus Bis(dialkylamino)-chloro-
-alan-Pyridin tiefblaue Lösungen. Aber auch diese
Umsetzungen verliefen sehr langsam und unvollständig,
möglich scheint, daß die Dimethylaminogruppen eine
Enthalogenierung erschweren.

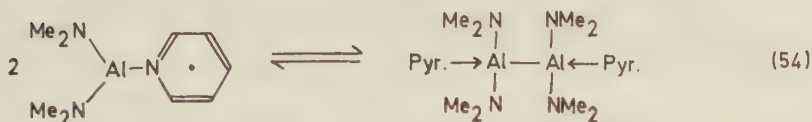
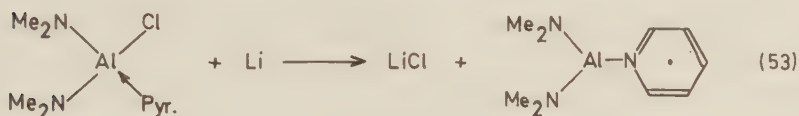
ESR-Spektren (Abbildung 5) beweisen die Radikalnatur der
blauen Verbindung. Aus den z. T. sehr eigenartigen Beob-
achtungen kann man ferner schließen, daß eine Verbindung

Abb. 5 ESR-Spektrum von $(\text{NMe}_2)_2\text{Al}\cdot\text{Pyridin}$



entstanden war, die teilweise mit $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ zusammen
sublimiert, zunächst farblos ist, bei der Hydrolyse H_2
entwickelt und langsam die blaugefärbten Radikale nach-
bildet. Versuche, durch Variation der Reaktionsbedingungen
(Temperaturänderungen, Reaktionsdauer, Lösungsmittel)
höhere Ausbeuten an diesem Produkt zu erreichen und so
eventuell eine Abtrennung vom Ausgangsmaterial zu ermöglichen,
mißlingen.

Mutmaßlich dimerisiert das nach (53) gebildete 56 und wird dabei farblos, bei Raumtemperatur bildet sich aus dem Dimeren dann wieder das Radikal, vielleicht in einer Art Gleichgewichtsreaktion nach (54):



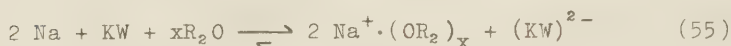
Betont sei, daß die hier vorgebrachte Hypothese der quantitativen Untermauerung bedarf, da sie sich im wesentlichen auf qualitativen Beobachtungen aufbaut.

2.6.3 Enthalogenerung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlCl}$ mit Na_2 -Tetra-phenyläthylen

2.6.3.1 Allgemeines

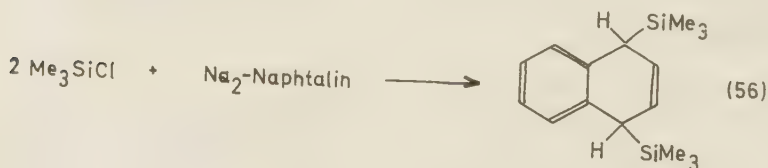
Reduktionen mit Na/K-Legierung sind heterogene Reaktionen. Es war deshalb wünschenswert durch Umsetzungen der Halogenalane in homogener Phase, raschere und quantitativ verlaufende Reaktionen zu erzwingen. Lösungen von Na in flüssigem Ammoniak schieden aus, da Umaminierungen zu befürchten waren. Dagegen schienen "Lösungen von Natrium in aromatischen Kohlenwasserstoffen" (KW) in THF das Reagens der Wahl zu sein. Diese Lösungen sind starke Reduktions-

mittel, die auch bei tiefer Temperatur eingesetzt werden können. Das Na liegt in diesen Lösungen als solvatisiertes Kation vor, der KW dient als Elektronenakzeptor (55):



Ein weiterer Vorteil dieser Lösungen ist, daß man ihre intensive Farbe als Indikator für eine Art Endpunktbestimmung benutzen kann.

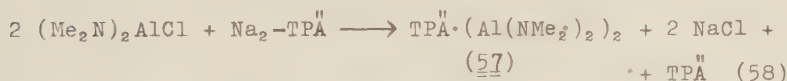
Nach den Untersuchungen von G.v.Stollberg ⁷³⁾ schien vor allem das Tetraphenyläthylen (TPÄ) als Elektronenakzeptor für unsere Zwecke günstig, denn es gelang ihm mit diesem Reagens Me_3SiCl in hoher Ausbeute in $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ überzuführen, während bei Verwendung von Natrium-Naphthalin die Reaktion (56) ablief:



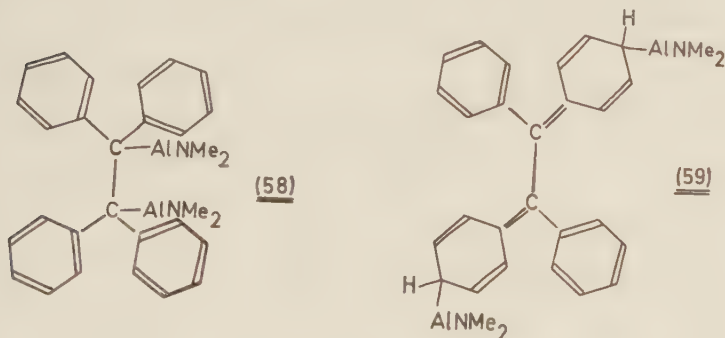
2.6.3.2 Ergebnisse

Die Reaktion von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{Na}_2\text{-TPÄ}$ ließ sich bei 0° durchführen. 93,5% des eingesetzten Cl waren im Rückstand als NaCl nachweisbar, außerdem wurden 25% des eingesetzten TPÄ wieder zurückerhalten. In 58 proz. Ausbeute

wurde ein hellgelbes Produkt isoliert, das Silbernitrat nicht reduzierte, jedoch Al und N im Verhältnis 1:2 enthielt und bei der Hydrolyse Tetraphenyläthan bildete. Danach ist an Stelle der erwarteten Reaktion (57) eine Umsetzung nach (58) eingetreten:



Für die Struktur der Verbindung 57 ergeben sich zwei Möglichkeiten 58 und 59:



Ihr IR-Spektrum (Abb. 6) zeigt (nach der Zuordnung Abschnitt 2.1.3.3) sowohl die Schwingungen für end- und brückenständige Me_2N -Gruppen, die im Ausgangsprodukt bei $824/\text{cm}$ beobachtete Bande verschwindet, was neben der Analyse die Abwesenheit von Al-Cl beweist. Ebenso verschwindet die in

TPA neben C=C (Phenyl) bei 1597/cm bei 1575/cm auftretende Bande, die der Brücken C=C zugeordnet ist. Danach ist 58 wahrscheinlicher, da bei 59 Verbrückungen zu Polymeren führen, was dem gefundenen Mol.-Gew. widerspricht. Aus 58 läßt sich dann die Struktur 60 mit Al-N-Al-Brücken ableiten:

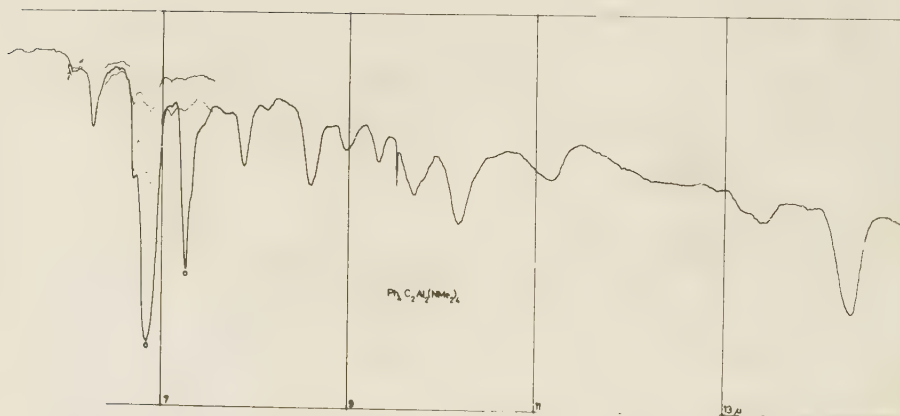
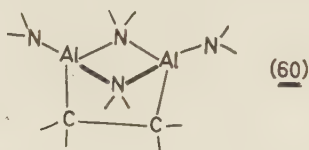


Abb. 6: IR-Spektrum von $\text{Ph}_4\text{C}_2\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_4$

Eine indirekte Bestätigung bietet die Reduktion von $(\text{Pr}_2^i\text{N})_2\text{AlCl}$ unter gleichen Bedingungen, die wegen mangelnder Dimerisierung und aus allgemein sterischen Erwägungen heraus, keine zu 60 analoge Struktur zuläßt.

Es überrascht daher, daß $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{Pyr.}$ mehr als die äquivalente Menge $\text{Na}_2\text{-TPA}''$ selbst bei -78° verbraucht. In diesem Falle erfolgt rasche Gelbildung. Bricht man die Reduktion aber nach Zusatz einer äquivalenten Menge $\text{Na}_2\text{-TPA}''$ bei -78° ab, so erhält man hellgelbe Filtrate, die sich beim Erwärmen auf ZT blau färben oder tiefblaue Niederschläge abscheiden und bei denen es sich wohl um das Radikal $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Al}^\cdot\text{Pyr.}$ handelt. Diese Verbindung kann man sicher eine 55 (Seite 7I) analoge Struktur zuschreiben.

Die Produkte sind in THF und Benzol schwer löslich und zersetzen sich bei der Sublimation im HV.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Enthalogenerung von Chloralanen im Prinzip den Weg in die Chemie von Subverbindungen des Al ermöglicht. Prinzipiell scheint dabei die Reaktion zu Radikalen zu führen, die in der Kälte z.T. oder vollständig dimer und damit diamagnetisch sind (eine Hypothese, die noch der experimentellen Stütze bedarf).

Andererseits sind die experimentellen Schwierigkeiten der

Abtrennung und Charakterisierung der Al-Subverbindungen besonders groß, sodaß mit der vorliegenden Untersuchung nur ein bescheidener Teilerfolg errungen werden konnte.

2.6.4 Die Thermolyse von Bis(dimethylamino)-alan

2.6.4.1 Allgemeines

Dialkylaminoalane zersetzen sich oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Abscheidung dunkler Flocken ⁷⁴⁾. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind unbekannt. Im Rahmen unserer Versuche erschien es nun interessant das thermische Verhalten von Bis(dimethylamino)-alan zu untersuchen, da man nach (59) zumindest intermediär mit Al(II) rechnen kann:



2.6.4.2 Ergebnisse

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlH}$ erwies sich bis zu 240° als stabil, für ein Alan eine erstaunlich hohe Temperatur. Im Bombenrohr bei 280° zersetzte sich $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlH}$ teilweise unter Abscheidung von Al-Metall. Das "Ätherlösliche war fast vollständig sublimierbar und erwies sich als $\text{HAL}(\text{NMe}_2)_2$. Jedoch wurden keine Anzeichen für das Auftreten von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$, einem möglichen Disproportionierungsprodukt von $\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_4$ gefunden. Die gasförmigen Reaktionsprodukte konnten nicht untersucht werden.

Somit können auch diese Versuche nicht ausgelegt werden im Sinne von Al(II)-Verbindungen als Intermediärprodukte.

2.7 Reaktionen von "GaCl₂" mit Alkalimetallamiden

2.7.1 Allgemeines

Die Enthalogenierung von Amino-chloro-alanen zu Verbindungen mit Al-Al-Bindungen verlief enttäuschend, so daß die Reduktion der ohnehin schwer zugänglichen Galliumverbindungen ebenfalls wenig Erfolgchancen hatte. Daher erschien es sinnvoll, das Problem des Aufbaus von Ga-Ga-Bindungen vom "GaCl₂" aus anzugehen.

GaCl₂ ist salzartig gemäß $\text{Ga}^+[\text{GaCl}_4]^-$ aufgebaut, d.h. es enthält Gallium (I) und (III). Wir studierten nun, ob es möglich wäre, durch geeignete Substitution der Cl-Atome in Ga₂Cl₄ z. B. durch die NMe₂-Gruppe, eine Umgruppierung der Struktur in Verbindungen mit Ga-Ga-Bindungen zu erzwingen.

2.7.2 Ergebnisse

Für die Aminierung von Ga₂Cl₄ wählte man Toluol als Lösungsmittel, da sich Ga₂Cl₄ nur in aromatischen Lösungsmitteln gut löst ^{17,18)} und im Falle des Toluols auch bei entsprechend tiefer Temperatur gearbeitet werden konnte. Um die Aminierung in homogener Phase ausführen zu können, setzte man NaN(SiMe₃)₂ ein. Die vorgelegte, hellgelbe Lösung des NaN(SiMe₃)₂ färbte sich sofort beim Zutropfen des "GaCl₂" grün-schwarz. Beim Auftauen hellte sich die Farbe der Lösung nach hellorange auf. Aus den

durch Zentrifugieren geklärten Lösungen fielen beim Einengen gelbe Kristalle aus, denen sich jedoch eine dunkelgrau gefärbte Phase beimischte. Daher gelang es nicht, völlig reine Reaktionsprodukte zu isolieren. Das Hauptreaktionsprodukt scheint, bei vorsichtiger Abwägung der Analysendaten ein $\text{Cl}_2\text{Ga}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ zu sein. Neben diesem Produkt isolierte man aus dem Filtrat noch in etwa 5% Ausbeute $\text{Ga}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$.

Ähnliche Ergebnisse erbrachte die Umsetzung von Ga_2Cl_4 mit LiNMe_2 . Die tiefgefärbten Lösungen enthielten niederwertiges Ga, und eine Verhältnisanalyse aus der Lösung zeigte, daß das " GaCl_2 " weitgehend enthalogeniert mit Ga der Oxidationsstufe II vorlag. Beim Erwärmen entfärbten sich diese Lösungen, aus ihnen schied sich ca. 3-4 Tage lang Gallium als Metallspiegel ab. In der Lösung verblieb nur Gallium (III) als Dimethylamid, vermutlich vermischt mit $\text{LiGa}(\text{NMe}_2)_4$.

2.7.3 Diskussion

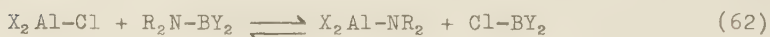
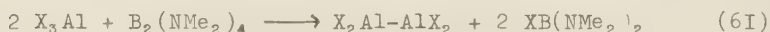
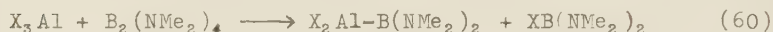
Mit Alkalimetallamiden gelingt es das Chlor des Ga_2Cl_4 gegen Aminogruppen auszutauschen. Anscheinend liegt bei genügend tiefer Temperatur dann in der Tat ein $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_2$ oder $\text{Ga}_2(\text{NMe}_2)_4$ vor. Die Strukturfrage kann aber nicht beantwortet werden, da die Isolierung der Verbindungen ohne Disproportionierung nicht gelang und augenscheinlich

bei Temperaturerhöhung Umwandlungen, wahrscheinlich im Gefolge mit Disproportionierungen, stattfinden. In den tief gefärbten Lösungen könnten aber auch Radikale vorliegen, oder aber charge-transfer-Komplexe. Eine Entscheidung darüber war zur Zeit der Untersuchung jedoch aus apparativen Gründen unmöglich.

2.8 Umsetzungen von Dimethylaminoalanen mit Tetrakis(dimethylamino)-diboran (4)

2.8.1 Allgemeines

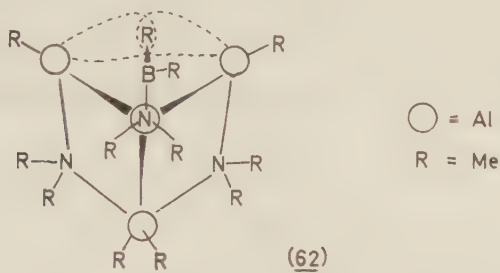
Wie in der Einführung schon kurz erwähnt, erschien die Stabilitätschance für eine einfache kovalente Aluminium-Bor-Bindung wegen günstigerer Polaritätsverhältnisse besser als für eine Al-Al-Bindung. Dies führte uns zur Untersuchung der Einwirkung von Tetrakis(dimethylamino)-diboran (4) (54) auf Dimethylaminoalane. Die Gleichungen (60) und (61) zeigen die für möglich gehaltenen Wege zum Aufbau einer Al-Al bzw. Al-B-Bindung. Sie basieren u.a.



auf einer leichten Gleichgewichtsverschiebung durch Entfernung des flüchtigen Bis(dimethylamino)-borchlorids aus den Reaktionsprodukten und der Beobachtung, daß ein Austausch der Substituenten im Sinne von (62) nur unter drastischen Bedingungen erfolgt.⁶⁶⁾ Um diese Möglichkeit auszuschalten, bedienten wir uns des dimeren Bis(dimethylamino)-chloro-alans (I4) bzw. des Tris(dimethylamino)-alans (I3) als AlX_3 -Komponenten.

Während unserer Untersuchungen berichtete P. Schramm⁷⁵⁾ über die Umsetzung von Me_6Al_2 mit 54. Er erhielt dabei

eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Al}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_5\text{Me}_6$, für die vom Autor nebenstehende Struktur 62 vorgeschlagen wird:



Sie baut sich aus einem Tetraeder von vier Al-Atomen mit kovalenten Al-Al-Bindungen auf. Die vom Autor für diese Struktur vorgebrachten Kriterien hielten einer kritischen Analyse nicht stand, weshalb wir auch diese Reaktion nochmals untersuchten.

2.8.2 Zur Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)-alboran 4) mit Bis(dimethylamino)-chloro-alan

Die Versuche zeigten, daß bis zu 250°C keine Umsetzung nach (60) oder (61) erfolgte ^{a)}. $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ließ sich nahezu vollständig zurückgewinnen, im Gegensatz dazu nur 16,5% des eingesetzten $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$. Als weiteres Reaktionsprodukt fiel eine relativ hydrolysestabile Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{N}_3$ (23) in 43 proz. Ausbeute an.

a) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ zersetzt sich erst oberhalb 300°C ⁷⁶⁾.

Die neue Verbindung, der wir die Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{NMe})$ zuschreiben, bildete sich auch beim Erhitzen von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ in $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$, infolge der niedrigeren Reaktionstemperatur allerdings nur in kleiner Ausbeute. Die aus diesen Versuchen gezogene Folgerung, daß $\underline{\underline{23}}$ durch Thermolyse von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ auch in Abwesenheit eines Aminoborans entstehen müsse, ließ sich experimentell bestätigen.

2.8.3 Struktur von $\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{NMe})$

Das Protonenresonanzspektrum der Verbindung $\underline{\underline{23}}$ zeigt zwei scharfe Signale, deren Flächen im Verhältnis 4:1 stehen, entsprechend einem Verhältnis von Dimethylamino- zu Methylimino-gruppen von 2:1. Die chemischen Verschiebungen betragen: $\delta(\text{NMe}_2)$ -2,24 ppm (in Benzol), -2,59 ppm (in CCl_4 , i. TMS); $\delta(\text{NMe})$ -3,07 ppm (in Benzol), -2,91 ppm (in CCl_4 , i. TMS).

Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit dem für Me_2N -Brücken in Dimethylaminoalanen (vgl. 2.I.4.2). Der Wert für die Methylimino-gruppe liegt überraschenderweise in der Nähe des in $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}$ gefundenen Wertes von $\delta(\text{NMe})$ -2,87 ppm (in CCl_4 , i. TMS) ⁴⁰).

Das IR-Spektrum von $\underline{\underline{23}}$ (Tab.9, Seite 142) ist relativ einfach. Es legt daher eine symmetrische Struktur nahe. Vergleiche mit anderen Dimethylaminoalanen (vgl. 2.I.4.3) zeigen jedoch starke Verschiebungen sowohl der Banden als auch der Intensitäten im Bereich der Me_2N -Schwingungen. Als

lagestabil erweisen sich nur die Banden bei 888/cm und 816/cm die auch in anderen, Cl-haltigen Aminoalanen gefunden werden. Auch im Bereich der Gerastschwingungen treten starke Veränderungen auf im Vergleich zu den dimeren Dimethylaminoalanen. Eine vollständige Zuordnung des Spektrums gelang noch nicht.

Molekulargewichtsbestimmungen an $\underline{\underline{22}}$ in benzolischen Lösungen lieferten Werte zwischen 445 und 526, osmotrische Bestimmungen in CCl_4 solche um 504. Sie legen nahe, daß die Summenformel von $\underline{\underline{22}}$ $\text{Al}_4\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe}_2)$ (484,2) sein sollte.

Das Massenspektrum der Verbindung bestätigt mit einem Signal bei m/e 484 diese Vermutung. Das Spektrum bricht bei der Masse 488 ab, wie es für das Mutterion bei natürlicher Isotopenzusammensetzung (4 Cl) zu erwarten ist. In der Tabelle 7 sind die beobachteten Massen, die gefundenen und die berechneten Intensitätsverhältnisse der Signale sowie die Zuordnung zum entsprechenden Molekülfragment aufgeführt. Charakteristisch für das Spektrum ist die hohe Intensität des Fragmentes bei m/e 440 (484-NMe₂). Alle übrigen noch Al enthaltenden Fragmente bleiben unter 15%. Die große Stabilität der Verbindung beweist auch das zwischen m/e 219-221 (1,0:1,75:0,7) und der Häufigkeit ~ 1,5% vorliegende Fragment, das dem doppelt positiv

geladenen $\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_3(\text{NMe})_2$ zukommt. Die Fragmentierung der Verbindung im Massenspektrometer ist durch die Abspaltung von Dimethylaminogruppen (bzw. von $\text{H}_2\text{C}=\text{NCH}_3$) gekennzeichnet und zwar bis zu der bei m/e 311 liegenden Signalgruppe ($\sim 2,5\%$ Häufigkeit), die bezüglich der Cl -Isotopenverteilung dem Bruchstück $\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe})_2\text{H}_3$ zukommt. Damit unterscheidet sich 23 vollständig von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ (vgl. 2.I.4.4) und gleicht bezüglich des Abbaus dem $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$.

Wiederum drängt sich die Frage nach der Rolle der verbleibenden H-Atome auf. Als möglich erscheint eine Stabilisierung von Al-Al-Bindungen über die H-Atome, die dann in einer Mehrzentrenbindung zum Zusammenhalt des Molekülfragments beitragen. Bruchstücke der Verbindung 23 unter 5% Häufigkeit finden sich gehäuft bei $m/e=220-242$, 140-160 und 100-120, entsprechend $1/2$, $1/3$ und $1/4$ des Molgewichtes. Da jedoch die geforderte Isotopenverteilung durch Überlagerung der Bruchstücke nur mehr mäßig genau beobachtbar ist, wird von einer Zuordnung abgesehen. Jedoch geht aus diesen Fragmenten hervor, daß bei erhöhter Energiezufuhr fast alle Bindungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit gespalten werden.

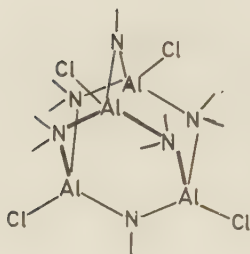
Die unterhalb von 60 Masseneinheiten aufgefundenen Signale entsprechen weitgehend Aminbruchstücken. Mit einer adamantanartigen Struktur 63 kann man zwanglos obige Daten sowie die für 23 beträchtliche hydrolytische Stabilität erklären.

Tab. 7: Massenspektrum von $\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$

m/e a)	% bez. auf m/e 440	Isotopenverh. b)	Ionenart
488		0,13	
486		0,62	
484	6	1,34	$\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$
482		1,0	
444		0,13	
442		0,63	
440	100	1,33	$\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_3(\text{NMe})_2$
438		1,0	
443			
441	13		(für die ^{13}C , ^{15}N berechnet II%)
439			
426		0,68	
424	6,8	1,35	?
422		1,0	
401			
399		0,55	$\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_2(\text{NMe})_2\text{H}$
397	14	1,2	
395		1,0	
356		0,62	
354	5	1,15	$\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)(\text{NMe})_2\text{H}_2$
352		1,0	
256		1,0	
254	6	1,6	$\text{Cl}_2\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{NMe})\text{Me}_2$
149		1	
147	6,5	2,5	$\text{ClAlAl}_2(\text{NMe})_2$?
58	30		$\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2$
45	55		HNMe_2
44	100		NMe_2
43	8		$\text{MeN}=\text{CH}_2$
42	12		$\text{N}(\text{CH}_2)_2$
31	13		
30	24		
28	31		

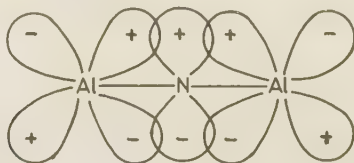
a) die Signale sind zu Isotopengruppenzusammengfaßt

b) bei einem Isotopenverhältnis von $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 75:25\%$
 errechnen sich folgende Häufigkeitsverhältnisse für Ionen
 mit 1-5 Cl-Atomen pro Molekül: 1 Cl: 3:1, 2 Cl: 9:6:1,
 3 Cl: 27:27:9:1, 4 Cl: 81:108:54:12:1, 5 Cl: 243:405:270:
 :90:15:1.



(63)

Danach liegen die Al-Atome entweder an der Spitze eines Tetraeders oder Bisphenoids und an jedes Al-Atom ist ein Cl-Atom gebunden. Jeweils zwei Cl-Al-Gruppen sind über eine Methyliminogruppe miteinander verknüpft, während die Dimethylaminogruppen die beiden Al-NMe-Al-Hälften des Moleküls verbinden (D_{2d} -Symmetrie des Moleküls). Die elektronegativen Cl-Atome sorgen für eine Verminderung der durch die koordinativen Al-N-Bindungen bewirkten, formal negativen Überschlußladungen an den Al-Atomen. Zur Interpretation des Protonenresonanzspektrums muß man für die N-Atome der MeN-Gruppierung sp^2 -Hybridisierung annehmen. Hierbei könnte das freie E-paar des Imino-Stickstoffatoms im p_z -Orbital für π -Bindungen mit freien d_{xz} -Orbitalen des Metalls benutzt werden:



2.8.4 Diskussion

Die Verbindung $\text{Al}_4\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$ stellt in der Al-N-Chemie den zweiten Vertreter mit einer Käfigstruktur. Der erste, ein kubananalog gebautes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Al}-\text{NC}_6\text{H}_5)_4$ entsteht bei der Pyrolyse von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al}\cdot\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ ⁷⁷⁾. Beide sind sicher erste Beispiele für zahlreiche weitere, da die für tetrakoordinierte Al- und N-Atome zu erwartenden Bindungswinkel der Bildung gleicher oder ähnlicher polyedrischer Amino- und Iminoalane förderlich sind.

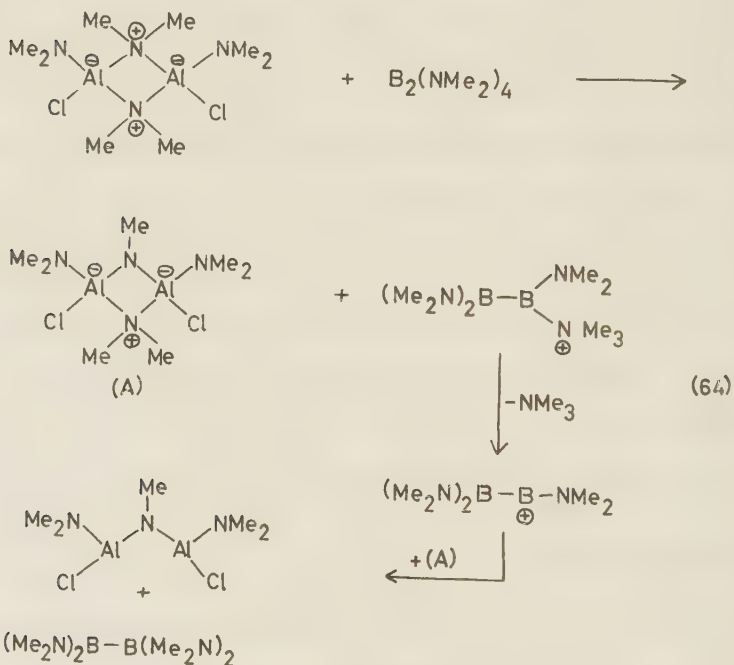
Die Entmethylierung und Entaminierung eines Aminoalans gemäß der 23 aus $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ entsteht, ist ein Novum in der Al-N-Chemie und zur Synthese neuer Systeme sicher nicht allgemeiner Anwendung fähig. Wir nehmen an, daß die Bildung der Käfigverbindung 23 durch (63) repräsentiert wird, wonach die



Entaminierung über die Methylierung einer Dimethylamino-Gruppe des Aminoalans abläuft. Die Erhöhung der 23-Ausbeuten bei der Pyrolyse von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ in Gegenwart von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$, dürfte als Basenkatalyse zu verstehen sein, welche die kationische Ablösung einer Methylgruppe von der brückenständigen Dimethylammoniumgruppierung im dimeren Bis(dimethylamino)-chloro-alan und deren Übertragung auf eine freie Dimethylaminogruppe des Aminoalans im Sinne von (64) fördert.

Darüber hinaus ist die mit der Diboran(4)-Verbindung im

Vergleich zu dem tiefer siedenden $B(NMe_2)_3$, erzielbare höhere Reaktionstemperatur sowie deren größere Basizität für die besseren $\underline{\underline{23}}$ -Ausbeuten verantwortlich.



2.8.5 Zur Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)-diboran (4) mit Tris(dimethylamino)-alan

Bringt man $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ zur Reaktion, so stellt man keine Umsetzung im Sinne der Gleichung (60) oder (63) fest. Beobachtet wurde nur eine teilweise Zersetzung, wie sie auch bei der Resublimation von reinem $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ statthat. Die Ursache dürfte eine gegenüber $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ geringere methylierende Wirkung sein, zumal auch $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ leichter eine Methylgruppe im Massenspektrometer abgibt (m/e 119: $\text{ClB}(\text{NMe}_2)(\text{NMe})^+$, 55% Häufigkeit), als $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ($(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BNMe}^+$ in 1% Häufigkeit). Der induktive Effekt des Cl-Atoms schwächt also N-C-Bindungen in den Dimethylamin-derivaten.

Vorversuche zeigten keine Reaktion zwischen $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ und $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$. Hier müßte die methylierende Entaminierung zu $\text{Cl}_2\text{Al-NMe-AlCl}_2$ führen, einem noch unbekannten Verbindungstyp.

Umsetzungen von $\text{HAL}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ führten zumindestens zum Teil zu den nach (60, 61) erwarteten Produkten, nämlich zu $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$. Diese Untersuchung ging aber über das Stadium von Vorversuchen nicht hinaus.

2.8.6 Umsetzung von Al_2Me_6 mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$

Eingangs wurde darauf hingewiesen, daß an den Resultaten der von P. Schramm ⁷⁵⁾ beschriebenen Reaktion zwischen

Al_2Me_6 und $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ Zweifel angebracht schienen. In der Tat gelang es uns nicht, den Schramm'schen Versuch zu reproduzieren. Zwar treten die von ihm beschriebenen flüchtigen Produkte (Me_2NBMe_2 , $\text{Me}_2\text{NAlMe}_2$) auf, jedoch erwiesen sich die mit Pentan fällbaren Substanzen stets als verunreinigtes $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$.

Die PMR-Signale bei $-2,72$ und $-0,28$ ppm des Reaktionsproduktes, die nach 6 stdg. Kondensation bei ZT noch erkennbar waren, ließen sich nach 12 Stunden kaum mehr entdecken. Die Intensitätsverhältnisse verschoben sich bei jedem Reinigungsprozess, sodaß es sich bei der Fällung, für die P.Schramm die Formel $\text{Al}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_3\text{Me}_6$ angibt um keine einheitliche Substanz handeln konnte. In der Originalarbeit ⁷⁵⁾ wurden für diese Verbindung folgende chemischen Verschiebungen angegeben: $-2,72$ (BNMe); $-2,40$ (NMe); $-0,32$ (BMe); $+0,77$ ppm (AlMe) im Verhältnis 1:6:1:4, dabei haben die Signale bei $-2,40$ und $+0,77$ an der Basis eine Breite von 0,7 ppm.

Nach Messungen von H.Vahrenkamp ⁴⁰⁾ und eigenen Untersuchungen zeigt Me_2BNMe_2 in benzolischer und CCl_4 -Lösung Signale bei $-2,75$ und $-0,25$ ppm im Verhältnis 1:1. Dagegen gibt P.Schramm $-2,32$ und $-0,05$ ppm an. Zusammen mit dem ¹¹B-Spektrum, das übereinstimmend ein Signal bei -45 ppm aufweist ($\text{Me}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$: $-44,6$ ppm ^{40,75)}), dem Massenspektrum, in dem ebenfalls die Fragmente von $\text{Me}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$ zu finden sind, ist die Annahme von P.Schramm gesichert, daß in dieser

Substanz das Bor in Form von $\text{Me}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$ vorliegt.

Da aber $\text{Me}_2\text{B}(\text{NMe}_2) \cdot \text{AlBr}_3$ ein ^{11}B -NMR-Signal bei -74 ppm besitzt, kann der Strukturvorschlag von P.Schramm (siehe Seite 83) nicht richtig sein, da er für das koordinativ gebundene Bor praktisch keine Veränderung gegenüber dem freien Aminoboran findet.

Des weiteren ist zu dem von P.Schramm angegebenen PMR-Signal bei -2,40 ppm zu sagen: stimmt der in der Abbildung 75) angegebene Maßstab, so ist die Lage in Bezug auf das Signal bei -2,72 nicht -2,40 sondern -2,06 ppm, was in guter Übereinstimmung mit den von uns gefundenen Werten von -2,08 bis -2,12 ppm (AlNMe_2) stehen würde. Nach eigenen Messungen zeigt $(\text{Me}_2\text{AlNMe}_2)_2$ in benzolischer Lösung PMR-Signale bei δ -2,08 bis -2,12 und +0,58 bis +0,63 ppm (bez. i. TMS) d.h. das von Schramm angegebene Signal ist diesem Molekül zuzuordnen. Auch das Massenspektrum der nicht flüchtigen Reaktionsprodukte beweist, daß das hochviskose Öl hartnäckig Me_2BNMe_2 und $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$ zurückhält und auch die sich von Probe zu Probe stets ändernden Intensitäten der Signale (vgl. Abb. 7) sprechen gegen eine definierte Verbindung.

Es besteht allerdings kein Zweifel daran, daß im nicht flüchtigen Produkt Aluminium mit einer Oxidationsstufe <3 vorliegt. Unter der Annahme, daß alles Bor, das in dem Harz festgehalten wird, als Me_2NBMe_2 vorliegt, folgt für das Aluminium eine Oxidationsstufe +2. Eine mögliche, vom

Verhältnis der beteiligten Elemente herrührende Zusammensetzung der Al-Verbindung könnte $(\text{MeAlNMe}_2)_n$ sein. Aber auch das Vorliegen von Al-B-Bindungen ist nicht auszuschließen.

Der erste Reaktionsschritt bei der Umsetzung von Al_2Me_6 mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ (54) besteht sicher in einer Methylierung von 54, denn G.Abeler ⁶⁾ fand eine langsame Methylierung von 54 mit $\text{AlMe}_3 \cdot \text{O}^{\text{II}}\text{At}_2$ zu $\text{Me}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ (62) bei $60-70^\circ$, ohne daß eine Spaltung der B-B-Bindung stattfand. 62 erwies sich bis zu 130° als thermisch stabil ⁶⁾. Da Al_2Me_6 ein stärkeres Methylierungsreagens als $\text{AlMe}_3 \cdot \text{OR}_2$ ist, beginnt die Reaktion mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ bereits bei 0° . Da jedoch 69% des eingesetzten Bors als $\text{Me}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$ erhalten werden, ist gesichert, daß ein Redoxprozess stattfinden muß, an der die Al-Verbindung beteiligt sein kann. Alle darüber hinausgehenden ^{II}Überlegungen sind spekulativ.

Immerhin läßt das außerordentlich differenzierte Verhalten der Dimethylaminoalane gegenüber $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ einige Grundzüge erkennen, die nahelegen, daß mutmaßlich über B(I)-Verbindungen auf einen Weg in die Chemie der Al-Al- oder Al-B-Verbindungen hingewiesen wird.

III Beschreibung der Versuche

3.I Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden

3.I.1 Apparative Hilfsmittel

Die Versuche wurden in normalen Laborgeräten unter Feuchtigkeitsausschluß und in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In einigen Fällen war das Arbeiten in einer Hochvakuumapparatur erforderlich. Reduktionen mit Lithium erfolgten in einer Argonatmosphäre.

Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel geschah nach bekannten, in der Literatur hinreichend beschriebenen Verfahren.

Für die Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

Infrarot: Perkin-Elmer-Infracord-Spectrometer,

IR-Spektrometer, Modell 2I und 225 der Firma

Perkin-Elmer

NMR: A60A und HA100 von Varian Ass.

Massenspektren: Atlas CH4

Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol nach

Beckmann oder osmometrisch mit einem Vapor Pressure

Osmometer Modell 30IA der Fa. Mecrolab durchgeführt.

3.I.2 Analysenmethoden

Zur Anwendung gelangten gängige Analysenverfahren. Die C/H-Bestimmung erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennung, Stickstoff-Werte erzielte man entweder durch Verbrennung oder nach KJELDAHL.

Aluminium und Gallium wurden komplexometrisch oder gravi-

metrisch bestimmt. Halogenid titrierte man argentometrisch mit Endpunktbestimmung nach VOLHARD oder mit Hilfe eines Potentiometers (Hillerkus Titrigraph Typ SBR2c).

Hydridwasserstoff wurde nach Hydrolyse ($\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$) in der HV mit Hilfe einer Töplerpumpe gesammelt und in geeichten Volumina gemessen.

3.2 Ausgangspräparate

Lithiumalkyle und Grignard-Verbindungen wurden unter Luftausschluß aus Metallschnitzeln und Alkylbromiden oder -chloriden in "Äther" bereitet, 20 proz. Lösungen von Butyllithium in n-Hexan stammten von der Firma Degussa, Frankfurt.

Tris(dimethylamino)-boran $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ wurde aus BCl_3 und überschüssigem Amin in "Äther" dargestellt.⁷⁸⁾ Die Einwirkung entsprechender Mengen von BCl_3 lieferte entweder Bis(dimethylamino)-chloro-boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ ⁷⁹⁾ oder Dimethylamino-dichloroboran $(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}_2$ ⁸⁰⁾. Bis(dimethylamino)-methylboran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BMe}$ ⁸¹⁾ und Dimethylamino-dimethylboran $(\text{Me}_2\text{N})\text{BMe}_2$ ⁸²⁾ entstanden hieraus durch Grignardieren in "Äther". Tetrakis(dimethylamino)-diboran (4) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ wurde durch Reduktion von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit Na/K-Legierung in Petroläther dargestellt.^{2,3)}

"Ätherische LiAlH_4 -Lösung" wurde aus AlCl_3 und LiH dargestellt oder durch eintägiges Rückflußkochen von käuflichen Lithiumalanat in "Äther". Die Aminoalane $\text{H}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$, $\text{HAL}(\text{NMe}_2)_2$,

$\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ wurden nach Vorschriften von E.Wiberg ⁷⁴⁾ bzw. I.K.Ruff ⁹⁾ durch Umsetzung von AlH_3 mit der entsprechenden Menge Dimethylamin bzw. aus Tris(dimethylamino)-alan und Aluminiumchlorid erhalten.

Gallium (III)-chlorid, GaCl_3 wurde direkt aus den Elementen dargestellt ⁸³⁾, Gallium (II)-chlorid, Ga_2Cl_4 durch Umsetzung von GaCl_3 mit Galliummetall ⁴¹⁾.

Li- bzw. Na-Amide wurden erhalten aus Butyllithium und den entsprechenden Dialkylaminen in Petroläther bzw. $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ aus NaNH_2 und Hexamethyldisilazan in Benzol ⁸⁴⁾. Zur Aufnahme von Massenspektren wurden einige Verbindungen freundlicherweise von Herrn Dr.H.Vahrenkamp, Herrn Dipl.-Chem.K.Schell und Herrn Dipl.-Chem.I.Geisler zur Verfügung gestellt.

3.3 Darstellung von Dialkylaminoalanen und -gallanen

Versuch I: Darstellung von $\text{HALCl}(\text{NPr}_2^{\text{I}})$

Ansatz: 150 ml (122 mMol) ätherische LiAlH_4 -Lösung

34,7 g (250 mMol) Di-isopropylammoniumchlorid

Die LiAlH_4 -Lösung wurde auf 300 ml mit Äther verdünnt und bei 0° langsam mit dem Ammoniumsalz versetzt. Nachdem die heftige H_2 -Entwicklung beendet war, wurde abgefrittet, 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel verjagt und bei $80\text{--}100^\circ\text{C}$ im HV sublimiert. Dabei gingen 5 g (25%) weiße Kristalle von $\text{HALCl}(\text{NPr}_2^{\text{I}})$ über. Als Rückstand

blieb ein grünliches, glasig-festes Produkt, das zu keiner definierten Verbindung aufgearbeitet werden konnte.

Analyse: a) $\text{HALCl}(\text{NPr}_2^{\text{i}})$, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AlClN}$ (I63,64)

H⁻ I68,0 p:I63 V:II0 t:I9 0,58 0,6I5

Al I68,0 IOxI ml I6,I I6,50

Cl I68,0 IOxI,05 ml 22,2 2I,73

Fp: 93-95°C

Versuch 2: Darstellung von $\text{ClAl}(\text{NPr}_2^{\text{i}})_2$

Ansatz: I50 ml (I95 mMol) ätherische LiAlH_4 -Lösung

53 g (390 mMol) Di-isopropylammoniumchlorid

Der Versuch wurde wie vorstehend durchgeführt. Nach dem Abfritten vom LiCl -Niederschlag wurden noch I30 ml Di-isopropylamin zugefügt, der Äther abdestilliert und I6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nachdem das überschüssige Amin verjagt war, wurde der hochviskose braune Rückstand aus Pentan bei -78° zweimal umkristallisiert.

Ausbeute: 9,4 g (I8%) $\text{ClAl}(\text{NPr}_2^{\text{i}})_2$

a) Die Analysen werden nach folgendem Schema angegeben:

I. Spalte - Einwaage, 2. Spalte - Messwert, ev. Messmethode
3. Spalte - gef. Werte in Prozent, 4. Spalte - ber. Werte in Prozent.

Sind Verhältnisse von Atomen zur Interpretation von Bedeutung, so werden die gefundenen mMol-Mengen angegeben und besonders gekennzeichnet.

Analyse: $\text{ClAl}(\text{NPr}_2^1)_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{AlClN}_2$ (262,83)

Al 105,4 3,9 ml 10,0 10,25

Cl 98,2 3,5 ml 12,6 13,51

MG 307,0 0,14° 510

Fp: 100-105° unter Zersetzung

Sublimationsverhalten der Verbindung: Bei der Sublimation im HV zur weiteren Reinigung fielen zwei Produkte an.

Bis 80°C sublimierte ein Produkt mit 4-7% Chlor, bis 110° ein davon verschiedenes mit 15-18% Chlor. Offenbar ist die Sublimation von einer Ligandenaustauschreaktion begleitet.

Versuch 3: Darstellung von Tris(morpholino)-alan

a) Umsetzung von LiAlH_4 mit Morpholinhydrochlorid und Morpholin

Ansatz: 200 ml (240 mMol) ätherische LiAlH_4 -Lösung

29 g (240 mMol) Morpholinhydrochlorid

100 ml Morpholin

Zu der eisgekühlten Alanat-Lösung wurde das Hydrochlorid langsam unter kräftigem Rühren eingetragen. Nach Beendigung der heftigen H_2 -Entwicklung wurde das Morpholin zugefügt. Nach 2 stdg. Erhitzen unter Rückfluß hatte sich sehr viel Unlösliches gebildet, was mit einer Fritte abgetrennt wurde. Die ätherische Phase enthielt nur Morpholin. Bei dem Versuch, aus der festen Phase $\text{Al}(\text{NC}_4\text{H}_9\text{O})_3$ herauszusublimieren trat bei ca 195° plötzliche Zersetzung ein und es

ging Morpholin über. Der Rückstand wurde schwarz.
Auch Versuche durch verschiedene Lösungsmittel eine
Trennung zu erreichen gelangen nicht.

b) Umaminierung von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit Morpholin

Ansatz: 5 g (31,5 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

8,7 g (100 mMol) Morpholin

Das Morpholin wurde unter kräftigem Rühren zu der Lösung
des Tris(dimethylamino)-alans in 100 ml Benzol getropft.
Entstehendes Dimethylamin trieb man mit einem schwachen
 N_2 -Strom in eine vorgelegte In-HCl-Lösung. Nach 3 Std.
war die Aminentwicklung (106%) beendet. Über Nacht aus der
Lösung ausgefallenes Produkt wurde abgesaugt, mit Pentan
gewaschen und getrocknet (7,5 g=82%). Frisch dargestelltes
 $\text{Al}(\text{NC}_6\text{H}_5\text{O})_3$ löste sich teilweise in CCl_4 unter langsamer
Rotfärbung, in CH_2Cl_2 unter Gelbfärbung sowie in THF und
Benzol. Gealterte Produkte waren unlöslich.

Analyse: $\text{Al}(\text{NC}_6\text{H}_5\text{O})_3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{AlN}_3\text{O}_3$ (285,35)

Al 148,2 5x0,95 ml 8,7 9,48

N^a) 335,8 34,5 ml 14,3 14,73

a) Das Produkt wurde mit 100 ml H_2O 2 Std. unter Rückfluß
hydrolysiert und das Morpholin direkt mit 0,1N HCl titriert.

Versuch4: Reaktion von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit AlMe_3 im Molverhältnis
2:1

Ansatz: 8,2 g (53 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

1,9 g (26,5 mMol) AlMe_3

Auf das Aminoalan wurde im HV das Trimethylalan aufkonzensiert. Bei Normaldruck wurde erwärmt, wobei bei 0° die exotherme Reaktion einsetzte und eine klare Flüssigkeit entstand. Nach 2 stdg. Erhitzen auf 200° a) wurde das dunkelbraune Produkt im Ölpumpenvakuum fraktioniert sublimiert: bei $50-70^{\circ}$ (Ölbadtemperatur) gingen 4,1 g weißer Kristalle (I) über, während zwischen 71 und 120° 4,6 g einer öligen Substanz (II) anfiel, die teilweise kristallisierte.

Das PMR-Spektrum von I zeigte, daß es sich um ein Gemisch von $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$, $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ und wahrscheinlich $\text{MeAl}(\text{NMe}_2)_2$

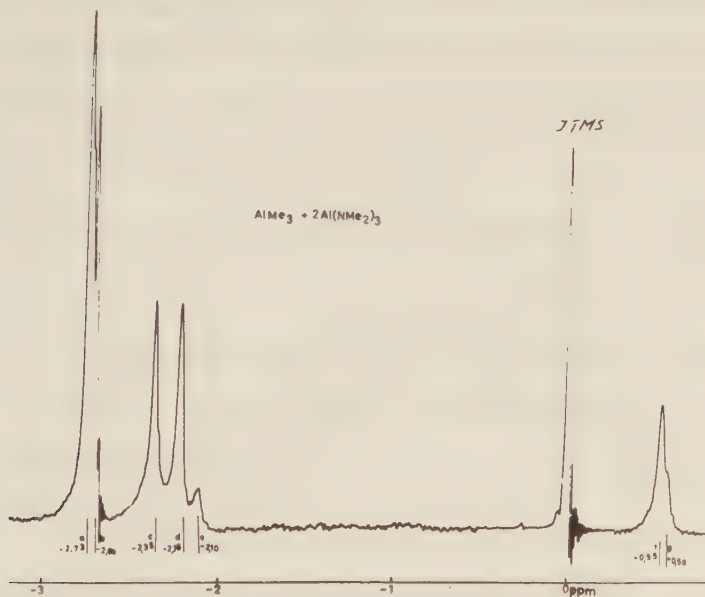


Abb. 7: PMR-Spektrum von $\text{AlMe}_3 + 2 \text{ Al}(\text{NMe}_2)_3$ in Benzol

a) Vorversuche bei 70° führten nur zu $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$

handelte, die etwa im Verhältnis 1:0,5:0,7 vorlagen.

II bestand gemäß PMR-Analyse ebenfalls aus diesen drei Verbindungen etwa im Verhältnis 0,2:1:1. Versuche durch wiederholte fraktionierte Sublimation oder durch Umkristallisieren aus Pentan erbrachten nur eine geringfügige weitere Anreicherung von $\text{MeAl}(\text{NMe}_2)_2$. Die Abbildung 7 zeigt ein typisches PMR-Spektrum, (gemessen in Benzol, i.TMS). Die Flächenintegrale der Signale a-g stehen zueinander im Verhältnis $(a+b):c:d:e:(f+g)=10,2:3,6:3,6:0,6:2,6$. Von den Signalen sind zuzuordnen: a+c zu $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$, e+g zu $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$ und b+d+f zu $\text{MeAl}(\text{NMe}_2)_2$. Aus den Flächen der Signale c,d und e ergibt sich ein Molverhältnis $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ zu: $\text{MeAl}(\text{NMe}_2)_2:\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)=1:1:0,2$. Unter Zugrundelegung dieses Molverhältnisses errechnet sich für die Signale (a+b), c,d, e, sowie (f+g) ein Flächenverhältnis von 10,8:3,6:3,6:0,6:3,0.

Versuch 5: Methylierung von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeMgBr

Ansatz: 55 mmol MeMgBr

7,0 g (46 mmol) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

Die Grignardlösung wurde aus 1,35 g Mg und MeBr in Äther hergestellt, anschließend bei 0° das Chloralalan in Äther zugetropft und das Gemisch 10 Std. unter Rückfluß gehalten. Von entstandenen schmierigen Produkten wurde abdekantiert, der Äther abgezogen und der Rückstand bei 100°/2 Torr sublimiert. Erhalten wurden nur 2,4 g (52%) $\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$, das durch PMR- und IR-Spektrum charakterisiert wurde.

$\text{MeAl}(\text{NMe}_2)_2$ ließ sich nicht fassen, ebensowenig wie das als Disproportionierungsprodukt zu $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$ zu erwartende $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$.

Versuch 6: Umsetzung von LiGaH_4 mit $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ und Me_2NH

Ansatz: 30 ml 0,44 mol. (13,2 mMol) äther. LiGaH_4 -Lösung

1,1 g (13 mMol) $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$, Me_2NH im "Überschup

Die ätherische LiGaH_4 -Lösung wurde in einer HV-Falle mit flüssiger Luft eingefroren, das Ammoniumsalz zugefügt und das Gemisch langsam auf ZT erwärmt. Im Reaktionssystem regelte man auf einen Druck von 500 Torr ein, durch Abpumpen von entstehendem H_2 . 14 mMol H_2 bildete sich rasch (Adduktbildung zu $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{GaH}_3$). Danach verminderte sich die H_2 -Entwicklung beträchtlich. Deshalb wurde das Lösungsmittel abkondensiert und durch einen "Überschuß von Dimethylamin ersetzt. Dieses Gemisch brachte man einen Tag lang an einem CO_2 -Kühler zum Rückfluß. Hierbei entwickelten sich weitere 12 mMol H_2 , der Niederschlag verfärbte sich während dieser Zeit nach dunkelgrau (Metallabscheidung). Er wurde abgefrittet und das überschüssige Amin verjagt. Zurück blieb ein viskoses Öl (1,05 g, 70%) das im HV bei 60° Ölbadtemperatur unter teilweiser Zersetzung destillierte.

Analyse:

H ⁺	328,2	p:130 V:1069 t:20	7,54 (mMol) Verh.: 2,8	
N	328,2	5x5,7 ml	2,85	I,05
Ga	328,2	5x5,4 ml	2,7	I

Das Verhältnis deutet auf ein Gemisch von 0,9 mMol $\text{GaH}_3 \cdot \text{HNMe}_2$ mit 0,1 mMol $\text{H}_2\text{Ga}(\text{NMe}_2)$ hin.

Versuch 7: Umsetzung von LiGaH_4 mit $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ und Me_2NH im Bombenrohr

Ansatz: Wie bei Versuch 6.

Die Reaktion wurde wie bei Versuch 6 gestartet. Nach dem Ende der starken H_2 -Entwicklung wurde jedoch vom ausgefallenen LiCl abgefrittet, die Lösung in ein Bombenrohr überführt, das Lösungsmittel verjagt und Dimethylamin einkondensiert. Während eines 6 stdg. Erhitzens auf 60° bildete sich ein Metallspiegel. Nach dem Öffnen des Rohres wurden 22 mMol H_2 abgetöplert, sodann die Flüssigkeit in einem 100 ml Kolben überführt, überschüssiges Amin abkondensiert und das zurückgebliebene Öl (0,8 g, 50%) analysiert.

Analyse: H_2GaNMe_2 , $\text{C}_2\text{H}_8\text{GaN}$ (II5,82)

H ⁻	193,4	p:53 V:1068 t:19	1,89	1,73
N	193,4	5x3,5 ml	12,7	12,11
Ga	193,4	5x3,0 ml	54,1	6,03

Verh.: $\text{H}^-:\text{N}:\text{Ga}=2,45:1,17:1$

Dies deutet auf ein Gemisch von Me_2NGaH_2 , $\text{GaH}_3 \cdot \text{HNMe}_2$ und $\text{GaH}_3 \cdot 2 \text{HNMe}_2$.

Versuch 8: Umsetzung von GaCl_3 mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$

Ansatz: 8,2 g (46,5 mMol) GaCl_3

26 g (142 mMol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$

$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde in 250 ml "Äther gelöst, mit CO_2 /Methanol gekühlt und GaCl_3 in 50 ml "Äther zugetropft. Bei ZT wurde 2 Std. gerührt und der helle Niederschlag abfiltriert (gef. 138,5 mMol Cl^- , ber. 139,5 mMol). Nach Verjagen des "Äthers blieb ein gelbbrauner, zäher Rückstand, der in 250 ml Pentan nur zum Teil in Lösung ging. Das Unlösliche wurde abgefrittet, die Lösung eingeeengt, gekühlt und mit einer Kühlfritte leicht gelb gefärbte Kristalle abgetrennt. Nach erneutem Umkristallisieren wurden reinweiße Nadelchen erhalten. Versuche, aus dem Pentanunlöslichen weitere Produkte zu isolieren, schlugen fehl.

Ausbeute: 4,1 g (16%) $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, die Verbindung war in Benzol, "Äther und Pentan gut löslich. Bis 300° kein Schmelzen.

Analyse: $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Ga}_1\text{N}_3\text{Si}_6$ (550,95)

H	9,46	9,89
---	------	------

C	37,79	39,23
---	-------	-------

MG	128,6	0,07° 532
----	-------	-----------

Titrimetrische Ga-Analysen gelangen nicht. Es wurden stark differierende Werte erhalten.

PMR: ein scharfes Signal δ : -0,05 ppm (in Cyclohexan, ex.TMS)

Versuch 9: Umsetzung von GaCl_3 mit LiNMe_2 im Molverhältnis

1:3

Ansatz: 11,5 g (65 mMol) GaCl_3

195 mMol Li-Butyl-Lösung in n-Hexan, Me_2NH -Überschuß

Die LiBu-Lösung wurde mit 500 ml Äther verdünnt und das trockene Dimethylamin unter Eiskühlung eingeleitet, bis die zunächst durch gebildetes LiNMe_2 gelartig werdende Lösung wieder dünnflüssiger wurde. Das überschüssige Me_2NH wurde durch Erhitzen vertrieben, und in die Eis/Kochsalz gekühlte Suspension die GaCl_3 -Lösung in Äther zugetropft und danach 3 Std. unter Rückfluß gekocht. Da Versuche, die Suspension abzufritten stets scheiterten, wurde über Nacht stehengelassen und dann die überstehende klare Lösung vorsichtig abpipettiert. Der Niederschlag wurde mit 200 ml Äther kurz aufgekocht und die Lösung auf gleiche Weise vom Unlöslichen abgetrennt. Im Rückstand wurde das gesamte eingesetzte Cl^- gefunden (ber. 195 mMol, gef. 197 mMol). Nach Abziehen des Äthers von den Lösungen blieb ein hochviskoses Öl, das mit 30 ml Pentan aufgenommen wurde, zurück. Bei -78° kristallisierte daraus $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ aus, das mit einer Kühlfritte abgetrennt wurde.

Ausbeute: Rohprodukt (Öl) 4,2 g (36,5%)

Reinprodukt 2,3 g (20%)

$\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ war in allen üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Bei dem Versuch, die Substanz zu sublimieren, zersetzte sie sich bei ca $120-130^\circ$ Ölbadtemperatur.

Analyse: $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{GaN}_3$ (20I, 97)

N	291,0	5x8,4 ml	21,0	20,82
Ga	291,0	5x2,85 ml	34,1	34,54
MG	234,1	0,17°	397	

Fp: $90-92^\circ$

IR: siehe Tabelle 2

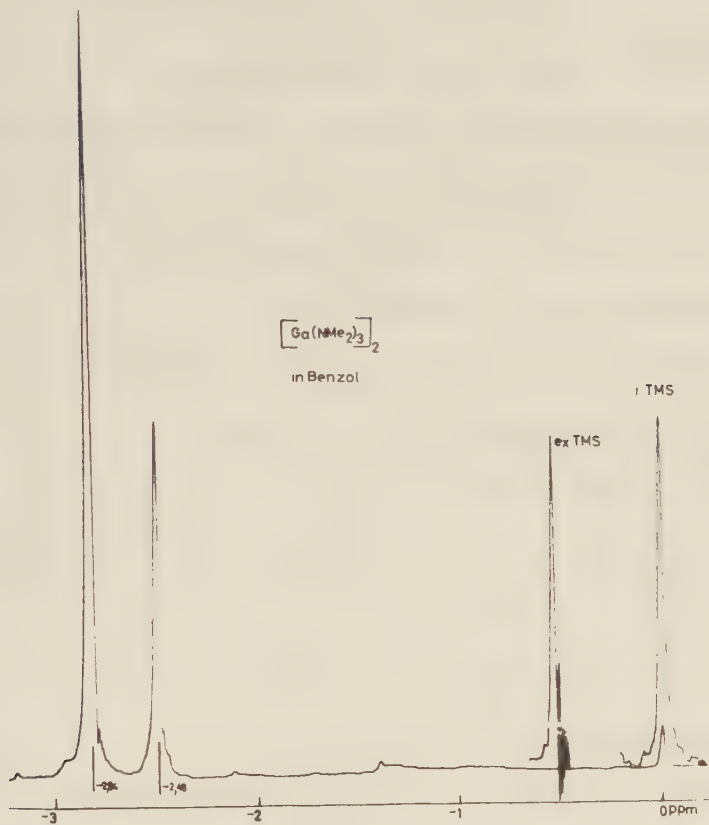


Abb.8: PMR-Spektrum von $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ in Benzol

Versuch IO: Umsetzung von GaCl_3 mit LiNMe_2 im Molver-
hältnis 1:5

Ansatz: 9 g (45 mMol) GaCl_3
225 mMol LiBu, Me_2NH -Überschuß

Die Versuchsführung erfolgte wie vorstehend. Neben LiCl im Niederschlag erhielt man aus dem klaren Filtrat ein viskoses Öl von $\text{LiGa}(\text{NMe}_2)_4$, das jedoch nicht aus Pentan zur Kristallisation zu bringen war.

Ausbeute: 6,3 g (55%) $\text{LiGa}(\text{NMe}_2)_4$

Analyse: $\text{LiGa}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{GaLiN}_4$ (252,99)

N 187,4 5x5,7 ml 21,2 22,13

Ga 187,4 5x1,4 ml 26,1 27,58

Verh.: Ga:N=1,0:4,07

Versuch II: Umsetzung von $\text{LiGa}(\text{NMe}_2)_4$ mit GaCl_3 im Mol-
verhältnis 3:1

Ansatz: 5 g (20 mMol) $\text{LiGa}(\text{NMe}_2)_4$
1,2 g (6,8 mMol) GaCl_3

Das $\text{LiGa}(\text{NMe}_2)_4$ wurde in 200 ml Äther gelöst und unter Rühren das GaCl_3 in 50 ml Äther zugetropft. Nach 4 stdg. Rückflußkochen wurde vom Niederschlag (LiCl) abgefrittet. Aus dem Filtrat isolierte man $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$, das aus Pentan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 3,2 g (59%) $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$, identifiziert durch IR- und N-Analyse (N gef. 20,2%, ber. 20,82%).

Versuch I2: Umsetzung von GaCl_3 mit LiNMe_2 im Molver-
hältnis 1:2

Ansatz: 6,7 g (38 mMol) GaCl_3

76 mMol LiBu in n-Hexan, 76 mMol HNMe_2 .

Es wurde wie in Versuch 9 umgesetzt. Im "Ätherunlöslichen" wurden 80 mMol Cl^- (ber. 76 mMol) gefunden. Aus dem "Ätherlöslichen" wurden nach zweimaligen Umkristallisieren aus Pentan 1,9 g (26%) $\text{ClGa}(\text{NMe}_2)_2$ erhalten. Die Verbindung verhält sich bezüglich ihrer Löslichkeitseigenschaften jener von $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ sehr ähnlich.

Analyse: $\text{ClGa}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ClGaN}_2$ (I93,34)

Cl	382,2	5x3,95 ml	18,35	18,44
Ga	382,2	5x4,0 ml	36,5	36,06
N	382,2	10x3,7 ml	13,6	14,49
MG	311,3	0,19°	404	

Fp: 60-61°

IR: siehe Tabelle 2, Seite 28

Versuch I3: Umsetzung von $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ mit GaCl_3 im Molver-
hältnis 2:1

Ansatz: 2,5 g (12,4 mMol) $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$

1,2 g (6,2 mMol) GaCl_3

Die feinkristallinen Substanzen wurden gut durchmischt, wobei sofort eine exotherme Reaktion einsetzte und eine klare Schmelze entstand. Es wurde noch eine Stunde bei 90° gerührt, mit n-Pentan extrahiert und daraus umkristal-

listiert.

Ausbeute: 1,3 g (36%) $\text{ClGa}(\text{NMe}_2)_2$

Analyse: $\text{ClGa}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ClGaN}_2$ (I93,54)

Cl 125,4 5x1,3 ml 18,3 18,44

Ga 125,4 5x1,2 ml 54,7 56,06

N 125,4 10x1,2 ml 13,4 14,49

Fp: 58-60°

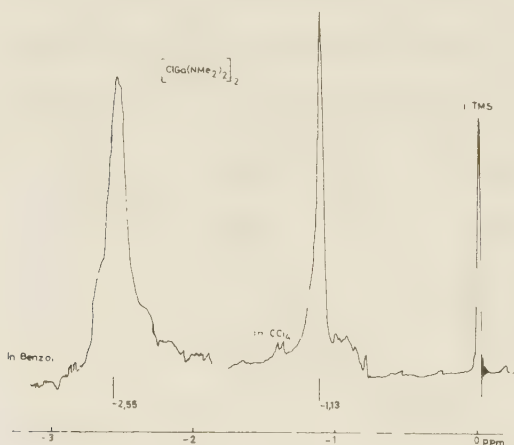


Abb. 9: PMR-Spektrum von $\text{ClGa}(\text{NMe}_2)_2$

3.4 Reaktion von Aminoalanen und -galanen mit Schwefelkohlenstoff

Versuch 14: Umsetzung von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit CS_2

Ansatz: 4 g (25 mmol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

8 ml (152 mmol) CS_2

Das Aminoalan wurde in 50 ml Petroläther gelöst, unter Rührung das CS_2 zugetropft und das Gemisch 2 Std. unter

Rückfluß gekocht. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der abgerührt und aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 7,1 g (73%) $\text{Al}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2]_3$

Analyse: $\text{Al}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2]_3$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AlClN}_2\text{S}_4$ (300,66)

Al	280,7	0,9 ml	6,7	6,98
----	-------	--------	-----	------

N	374,6	5x5,6 ml	10,4	10,87
---	-------	----------	------	-------

MG	181,3	0,095°	40I	
----	-------	--------	-----	--

Ep: Zersetzung ab 170° ohne Schmelzen

Die Substanz ist in CH_2Cl_2 und CCl_4 sehr gut, in Benzol gut und in Äther nicht löslich.

IR: siehe Tabelle 8

PMR: -3,42 ppm (in CH_2Cl_2 , 1.1MS)

Versuch 1): Umsetzung von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ mit CS_2

Ausgabe: 8 g (33 mmol, $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

6 ml (100 mmol) CS_2

Versuchsdurchführung wie vorstehend.

Ausbeute: 8 g (60%) $\text{ClAl}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2]_2$

Die Löslichkeit entspricht jener von $\text{Al}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2]_3$.

Analyse: $\text{ClAl}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2]_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AlClN}_2\text{S}_4$ (302,89)

Al	175,0	4,65 ml	9,3	8,90
----	-------	---------	-----	------

Cl	132,0	4,4 ml	11,8	11,71
----	-------	--------	------	-------

N	121,8	7,9 ml	9,1	9,24
---	-------	--------	-----	------

MG	202,3	0,08°	507	
	242,4	0,10°	565	

a) Der Aufschluß der Verbindung muß oxidierend erfolgen, z. B. mit HNO_3 .

Fp: Zersetzung ab 150° ohne Schmelzen.

IR: siehe Tabelle 8

PMR: $-3,49$ ppm (in CH_2Cl_2 , i.TMS).

Versuch I6: Umsetzung von $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ mit CS_2

Ansatz: $0,67$ g ($3,3$ mmol) $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$

2 ml (30 mmol) CS_2

Das Amid wurde in 30 ml Pentan gelöst und bei -60° CS_2 unter Rühren zugetropft. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der noch 1 Std. bei ZT gerührt, dann abgefrittet und mit Pentan gewaschen wurde. Er war gut in CH_2Cl_2 löslich und wurde daraus durch langsames Versetzen mit Pentan gefällt.

Ausbeute: 620 mg (45%) $\text{Ga}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2]_3$

Analyse: $\text{Ga}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2]_3$, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{GaN}_3\text{S}_6$ ($429,40$)

Ga	$137,3$	$3,3$ ml	$16,8$	$16,23$
----	---------	----------	--------	---------

N	$51,4$	$3,65$ ml	$9,9$	$9,78$
---	--------	-----------	-------	--------

Fp: Zersetzung bei 160°

IR: siehe Tabelle 8

Tabelle 8: IR-Spektren von Al- und Ga-dithiocarbaminaten
(in Nujolemulsion)

$\text{Al}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2]_3$	$\text{ClAl}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2]_2$	$\text{Ga}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2]_3$
I534 Sch	I558 Sch	I543 Sch
I515 st,b	I534 st	I529 st,b
	I399 st	I381 st
I244 st	I256 st	I248 st
II39 st,b	II56 m	II49 st,b
I096 st	III5 st	IIII m
I042 m	II09 Sch	I042 m
I020 st	I045 st	I031 m
	998 m	I015 m
985 st	988 s	985 st
976 m	971 st	971 st
961 m	907 m	
892 st	892 s	892 st

3.5 Zur Reaktion von Tris(dimethylamino)-alan mit Carbonylverbindungen

Versuch I7: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-alan mit Benzaldehyd

Ansatz: 2,48 g (15,5 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$
2,0 g (19 mMol) Benzaldehyd

Das Alan wurde in 50 ml Benzol gelöst und der Benzaldehyd, in 50 ml Benzol verdünnt, zugetropft. Nach 5 stdg. Rückflußkochen hatte sich ein gelartiger Niederschlag gebildet, der abzentrifugiert wurde. Nach dem Abdestillieren des Benzols, destillierte bei $62^\circ/6$ Torr 1,5 g (48%) nahezu reines Benzaldehyddimethylaminal ($\text{Kp: } 48^\circ/2 \text{ Torr}^{53}$).

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (I78,29)

N gef. 16,3%, ber. 16,88%

Versuch 18: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-alan mit
Cyclohexanon

Ansatz: 5,05 g (32 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$
4,7 g (48 mMol) Cyclohexanon

Das Alan wurde in Äther gelöst, unter starkem Rühren das Cyclohexanon zugetropft und das bei ZT entstehende Dimethylamin mit einem schwachen N_2 -Strom in vorgelegte In-HCl übergetrieben. Nach 90 Min. ließ die Aminentwicklung (40 mMol) stark nach, bei kurzem Rückflußkochen entwickelten sich noch weitere 7 mMol (gef. 47 mMol, ber. 48 mMol). Von 4,4 g Niederschlag wurde abgetrennt, nach Waschen und Trocknen enthielt er 21% Aluminium (95% der eingesetzten Al-Menge) sowie 6% N.

Nach dem Abdestillieren des Äthers vom Filtrat blieben 4,9 g Flüssigkeit zurück, aus der 3,0 g (50%) Cyclohexenyl-dimethylamin bei $57^\circ/13$ Torr übergingen.

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_9\text{NMe}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ (125,23)

N gef. 10,9%, ber. 11,4%

Bei einer analogen Umsetzung in Benzol betrug die Ausbeute an $\text{C}_6\text{H}_9\text{NMe}_2$ 41%. Die ber. Menge HNMe_2 hatte sich nach 4 stdg. Rückflußkochen gebildet. Die Identifizierung des Enamins erfolgte durch IR- und PMR-Vergleich mit einer authentischen Probe.

Versuch 19: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-alan mit
Acetonylacetone

Ansatz: 4,9 g (31 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

2,2 g (19 mMol) Acetylaceton

Versuchsdurchführung wie bei Versuch 17. Lösungsmittel
100 ml Benzol.

30 mMol Me_2NH entwickelten sich bei ZT sehr rasch, weitere
10 mMol beim Erwärmen innerhalb von 15 Min. . Insgesamt
wurden also 40 mMol HNMe_2 erfaßt. Der bei der Reaktion
gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und das Benzol
im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 1,5 g braune Flüssig-
keit, aus der bei ca 1 Torr bei 120° Badtemperatur 750 mg
(23%) 2,5- Bis(dimethylamino)-hexadien-2,5, eine farblose
Flüssigkeit, übergingen, die sich über Nacht in ein rot-
braunes Öl umwandelte. Die Struktur des Reaktionsproduktes
folgt eindeutig aus dem IR- und PMR-Spektrum.

PMR: siehe Seite 44

IR: starke Banden bei $1620/\text{cm}$ mit breiter Schulter bei $1670/\text{cm}$,
Fehlen von OH und CO-Banden.

Versuch 20: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-alan mit
Acetylaceton

Ansatz: 4,5 g (28,4 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

2,0 g (20 mMol) Acetylaceton

Versuchsdurchführung wie bei Versuch 19, Lösungsmittel
100 ml Benzol. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung rot
und innerhalb von 10 Min. (noch vor dem Sieden) werden
20 mMol Dimethylamin frei. Weitere 19,5 mMol Me_2NH ent-

wickelten sich während eines 1 stdg. Rückflußkochens (Gesamtmenge HNMe_2 : 39,5 mmol).

Bei der Destillation des Filtrates gingen nach dem Benzol bei $49-50^\circ/3$ Torr 1,22 g (40%) 2,4-Bis(dimethylamino)-pentadien-2,4 als klare Flüssigkeit über, die sich über Nacht unter Braunfärbung und Abscheidung von braunen Flocken zersetzte.

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2$ (156,27)

N gef. 17,52% ber. 18,19%

MG 257,1 0,39° 151

Brechungsindex: n^{26} 1,509

PMR: siehe Seite 44

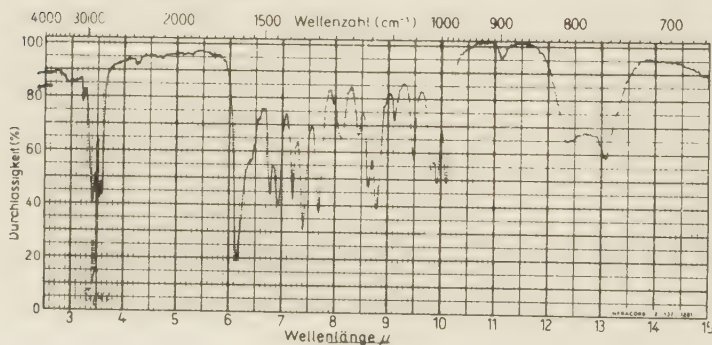


Abb. 10: IR-Spektrum von $\text{CH}_2=\text{C}(\text{NMe}_2)-\text{CH}=\text{C}(\text{NMe}_2)-\text{CH}_3$

Versuch 2I: Umsetzung von Benzoin mit Tris(dimethylamino)-alan

a) Im Molverhältnis 2:I

Ansatz: 4 g (25 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

10,5 g (50 mMol) Benzoin

Das Alan wurde in 50 ml Äther gelöst und zu einer Suspension von Benzoin in 50 ml Äther getropft. Beim Zufügen der ersten Anteile färbte sich die Lösung braun. Das Benzoin löste sich im Verlaufe der Reaktion. Nach dem Alles zuge- tropft war, erstarrte die Lösung gelartig, bei kräftigem Rühren wandelte sich das Gel in einen gelben Niederschlag um. Er wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Während der Reaktion entstanden 42 mMol HNMe_2 .

Ausbeute: 7,2 g (58%) einer gelbbraunen Substanz (I)

Analyse: $\text{Ph-CO-C(H)O-Ph}_2\text{AlNMe}_2$, $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{AlNO}_4$ (493,56)

Al	179,4	3,75 ml	5,64	5,47
----	-------	---------	------	------

N	359,8	7,15 ml	2,78	2,84
---	-------	---------	------	------

Al:N:Benzoinrest (aus Differenz) = I:I:2

IR: Das IR-Spektrum (vgl. Abb. II) zeigt die Abwesenheit von OH-Gruppen an. Die Bande bei 2490/cm konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

Hydrolyse: Bei der Hydrolyse mit verd. HCl kristallisierte aus der heiß filtrierten Lösung Benzoin aus. Fp: 134° (Lit. 134° , IR-Spektrenvergleich).

b) Im Molverhältnis I:I

Ansatz: 2,5 g (17 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

3,2 g (17 mMol) Benzoin

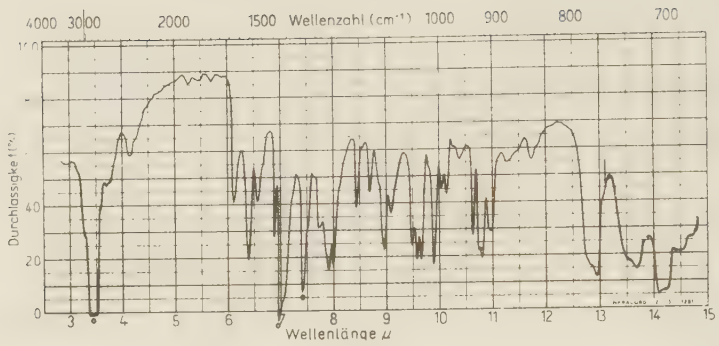


Abb. II: IR-Spektrum von $(\text{Ph-CO-C(H)O-Ph})_2 \text{AlNMe}_2$

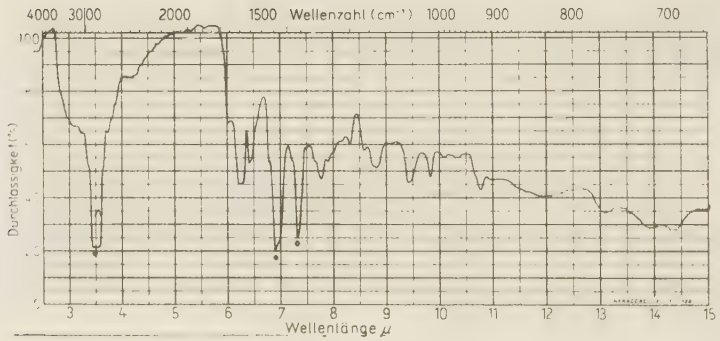


Abb. I2: IR-Spektrum von $(\text{Ph-CO-CO-Ph})\text{AlNMe}_2$

Versuchsführung wie bei a, jedoch löste sich der entstehende Niederschlag wieder vollständig auf. Insgesamt fanden sich im Flüchtigen 35 mMol HNMe_2 , entsprechend ~ 2 Mol HNMe_2 je Mol Benzoin. Das Lösungsmittel wurde verjagt und das braune Produkt aus Benzol/Pentan mehrmals umgefällt.

Ausbeute: 2,6 g (54%) hellbraune pulverige Substanz

Analyse: $(\text{Ph-CO-CO-Ph})\text{AlNMe}_2$, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{AlNO}_2$ (282,30)

Al	413,3	14,0 ml	9,15	9,55
----	-------	---------	------	------

N	329,6	10,9 ml	4,63	4,96
---	-------	---------	------	------

Al:N:Benzoinrest (aus Differenz) = 1:1:1

IR: siehe Abbildung I2

Hydrolyse: Die Hydrolyse mit verdünnter HCl ergab Benzil

Fp: 92-93° (Lit. 95°, IR-Spektrenvergleich).

c) Umsetzung von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit der in Versuch 2Ia erhaltenen Verbindung.

1,6 g (8,5 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ wurden in 50 ml Benzol gelöst und zu einer benzolischen Suspension von 4,2 g (8,1 mMol) $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{AlNO}_4$ getropft. Dieses löste sich dabei auf. Während 2 stdg. Rühren bei ZT entstand ~ 1 mMol HNMe_2 , beim Rückflußkochen weitere 8 mMol. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgte nach Versuch 2Ib.

Das aus Benzol/Pentan umgefällte Produkt war identisch mit $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{AlNO}_2$.

Versuch 22: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-alan
mit Carbonsäureestern

a) Mit Benzoesäureäthylester

Ansatz: 8 g (50 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

7,5 g (50 mMol) Benzoesäureäthylester

Alan und Ester wurden in 100 ml Benzol 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Es fand keine Aminentwicklung statt. Nach dem Abfritten von Unlöslichem und Abziehen des Benzols vom Filtrat destillierte bei $116^\circ/2$ Torr 4,2 g (56%) Benzoesäuredimethylamid, das zu Kristallen von Fp 42° erstarrte (Lit. 42°).

Bei der Destillation blieb eine geringe Menge eines äußerst hydrolyseempfindlichen Produktes zurück, das sich unter N_2 langsam zersetzte und nicht identifiziert werden konnte.

b) Mit Buttersäureäthylester

Ansatz: 4 g (25 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

3,9 g (50 mMol) Buttersäureäthylester

Die Komponenten wurden in 100 ml Benzol gelöst und 4 Std. erhitzt. Die Aufarbeitung der klaren Lösung lieferte bei $24-25^\circ/2$ Torr 1,8 g (31%) Buttersäuredimethylamid. Ob bei der Reaktion ein Gemisch von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit $\text{Al}(\text{OR})_3$ oder $(\text{RO}_2)\text{AlNMe}_2$ resultierte wurde nicht geprüft.

Analyse: $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CO-NMe}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$ (115,18)

N gef. 11,65%, ber. 12,18%

3.6 Zur Reaktion von Amiden mit Halogeniden der

III. Hauptgruppe des Periodensystems

Versuch 23: Reaktion von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit 3 Mol AlBr_3

Ansatz: 1,8 g (II,3 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

9 g (34 mMol) AlBr_3

Das Aminoalan wurde in 45 ml Benzol gelöst und AlBr_3 in 50 ml Benzol unter Eiskühlung zugetropft. Es entstand ein weißer Niederschlag, der abgefrittet und mit Benzol gewaschen wurde.

Ausbeute: 6,5 g (83%) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{AlBr}_3$

Analyse: $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{AlBr}_3$, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Al}_5\text{Br}_6\text{N}_3$ (692,68)

Al	43I,2	5x3,9 ml	12,2	11,69
----	-------	----------	------	-------

Br	43I,2	5x7,6 ml	70,3	69,23
----	-------	----------	------	-------

N	43I,2	5x3,5 ml	5,8	6,06
---	-------	----------	-----	------

IR: siehe Tabelle 4, Seite 51

Aus dem Filtrat isolierte man durch Sublimation 2,5 g (9,3 mMol, 27%) AlBr_3 (Br gef. 88,4, ber. 89,8%).

Versuch 24: Reaktionen von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit GaCl_3

a) Im Molverhältnis 1:3 (GaCl_3 vorgelegt)

Ansatz: 4,2 g (24 mMol) GaCl_3

1,3 g (8 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

Das Galliumchlorid wurde in 50 ml Benzol gelöst und das Aminoalan, in 30 ml Benzol gelöst, unter Eiskühlung zugetropft. Der weiße Niederschlag wurde abgefrittet, mit Benzol gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 3,5 g (85%) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$

Analyse: $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AlCl}_6\text{Ga}_2\text{N}_3$ (5II,4I)

N 289,7 5x3,3 ml 7,97 8,2I

Cl 289,7 5x6,7 ml 4I,I 4I,62

Versuche, die Summe der Metalle titrimetrisch zu bestimmen, gaben inkonsistente Werte.

Aus dem Filtrat wurden 1,25 g (7,1 mMol, 29,6%) GaCl_3 (Cl gef. 59,9, ber. 60,4%) erhalten.

b) Im Molverhältnis I:I

Ansatz: 1,5 g (9,5 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

1,65 g (9,4 mMol) GaCl_3

Durchführung wie bei a) nur wurde $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ vorgelegt. Das Produkt enthielt 4I,3% Cl und 8,1% N, bestand also wieder aus $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$.

c) Im Molverhältnis I:3 in Pentan

Das Produkt hatte 4I,3% Cl und 7,9% N, was wieder für $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$ spricht.

IR: siehe Tabelle 4, Seite 5I

Versuch 25: Umsetzung von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ mit 2 Mol GaCl_3

Ansatz: 1,5 g (10 mMol) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

3,5 g (20 mMol) GaCl_3

Das Galliumchlorid wurde in 50 ml Pentan gelöst und das Aminoalan in 30 ml Pentan unter Eiskühlung zugetropft.

Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich jedoch nach Entfernung des Lösungsmittels rasch zersetzte und eine schwierige Beschaffenheit annahm.

Ausbeute: 2,9 g (89%) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{GaCl}_3$

Analyse: $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{GaCl}_3$, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AlCl}_4\text{GaN}_2$ (326,69)

Cl 216,3 5x5,4 ml 44,2 43,35

N 216,3 5x2,5 ml 8,1 8,57

Aus dem Filtrat wurde 1,6 g (45%) GaCl_3 zurückgewonnen.

Versuch 26: Umsetzungen von $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ mit GaCl_3

a) Im Molverhältnis 1:3 in Pentan

Ansatz: 4,2 g (23,8 mmol) GaCl_3

1,4 ml (1,15 g, 8 mmol) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$

Das Halogenid wurde in 50 ml Pentan gelöst, auf -10° gekühlt und das Aminoboran, mit 10 ml Pentan verdünnt, zugetropft. Sofort bildete sich ein weißer Niederschlag. Er wurde abgesaugt, mit Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 3,5 g (88%) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$

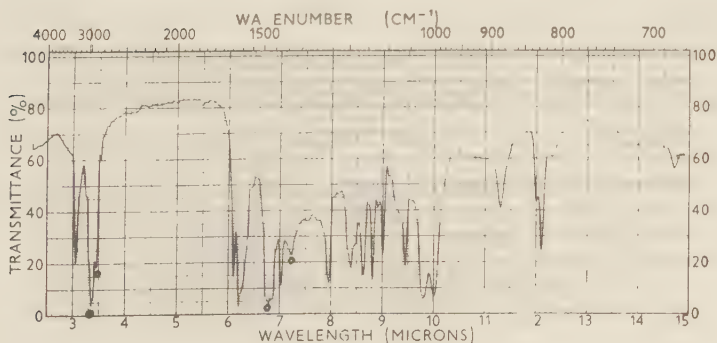
Analyse: $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BCl}_6\text{Ga}_2\text{N}_3$ (495,25)

Cl 192,4 5x4,6 ml 42,3 42,9

Ga 68,8 2,75 ml 27,9 28,18

N 192,4 5x2,2 ml 8,0 8,48

IR:



Aus dem Filtrat erhielt man durch Sublimation 1,2 g (28,6%) GaCl_3 (Cl gef. 59,2, ber. 60,35%). Das Produkt war unlöslich in Benzol, H_2CCl_2 und CCl_4 ; es löste sich in Äther, THF und Acetonitril (in Äther nachgewiesen durch Rückbildung der Komponenten, vgl. PMR-Spektrum Seite 61).

b) Im Molverhältnis 3:1 in Pentan

Ansatz: 8 ml (6,65 g, 46,5 mMol) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$
2,7 g (15,3 mMol) GaCl_3

Das Aminoboran wurde in 20 ml Pentan vorgelegt und bei -78° mit dem GaCl_3 (in 40 ml Pentan) umgesetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde wie in a) behandelt.

Ausbeute: 3,6 g (95%) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$ (IR-Vergleich,
Cl gef. 42,4, ber. 42,9%)

c) Im Molverhältnis 1:3 in Benzol

Ansatz: 2 ml (1,66 g, 11,6 mMol) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$
6,1 g (34,5 mMol) GaCl_3

Das Halogenid wurde, in 50 ml Benzol gelöst, vorgelegt und unter Eiskühlung mit dem Aminoboran (in 20 ml Benzol) vermengt. Es bildete sich eine schwere ölige Phase, die im Scheidetrichter abgetrennt und durch Schütteln mit Benzol gewaschen wurde. Durch Versetzen mit Pentan oder durch Abziehen des Lösungsmittels an der Ölpumpe wurde in 96% Ausbeute ein braunes, wachsartiges Produkt der Zusammensetzung $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 3 \text{GaCl}_3$ erhalten.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot 3 GaCl_3$, $C_6H_{18}BCl_3Ga_3N_3$ (671,34)

Cl	123,4	5x3,25 ml	46,8	47,50
Ga	123,4	5x1,1 ml	31,2	31,07
N	123,4	5x1,05 ml	6,0	6,12

Beim Verjagen des Lösungsmittels aus der leichten Phase, blieb nur ein geringer Rückstand. Bei einem Ansatz im Verhältnis 1:5 konnte in dieser Phase das überschüssige $GaCl_3$ nachgewiesen werden.

d) Im Molverhältnis 1:2 in Benzol

Hierbei wurde das Aminoboran vorgelegt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der identisch mit $B(NMe_2)_3 \cdot 2 GaCl_3$ war. (IR-Vergleich, Cl gef. 43,1, ber. 42,9%)

Versuch 27: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $AlBr_3$

a) Im Molverhältnis 1:3 in Benzol

Ansatz: 1,7 ml (1,41 g, 9,9 mmol) $B(NMe_2)_3$

8,0 g (30 mmol) $AlBr_3$

Versuchsdurchführung wie in 26c. Aus der schweren öligen Phase fiel $B(NMe_2)_3 \cdot 3 AlBr_3$ in 98 proz. Ausbeute (Br gef. 76,6, ber. 76,2%, Al gef. 8,5, ber. 8,58%) an.

b) Im Molverhältnis 1:2 in Benzol

Versuchsdurchführung wie in 26d. In 84 proz. Ausbeute ließ sich ein weißer Niederschlag von $B(NMe_2)_3 \cdot 2 AlBr_3$ isolieren.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot 2 AlBr_3$, $C_6H_{18}Al_2BBr_6N_3$ (676,52)

Al	342,1	5x2,05 ml	8,1	7,98
Br	342,1	5x6,0 ml	70,2	70,95
N	342,1	5x3,8 ml	6,5	6,21

Versuch 28: Umsetzung von $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ mit GaCl_3

Ansatz: 4,0 g (22 mmol) GaCl_3

1,5 g (11 mmol) $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$

Die Komponenten wurden bei -78° in Pentanlösung zur Reaktion gebracht. Das Produkt setzte sich als zähe Masse ab. Nach dem Abdekantieren des Pentans wurde mit Pentan gewaschen und das Produkt bei 1 Torr getrocknet. Eine Chlorbestimmung ergab 50,5% (ber. 51,0% für $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2 \cdot 2 \text{GaCl}_3$). Das Produkt zersetzte sich sehr rasch. IR-Aufnahmen ergaben innerhalb von 30 Min. völlig verschiedene Spektren.

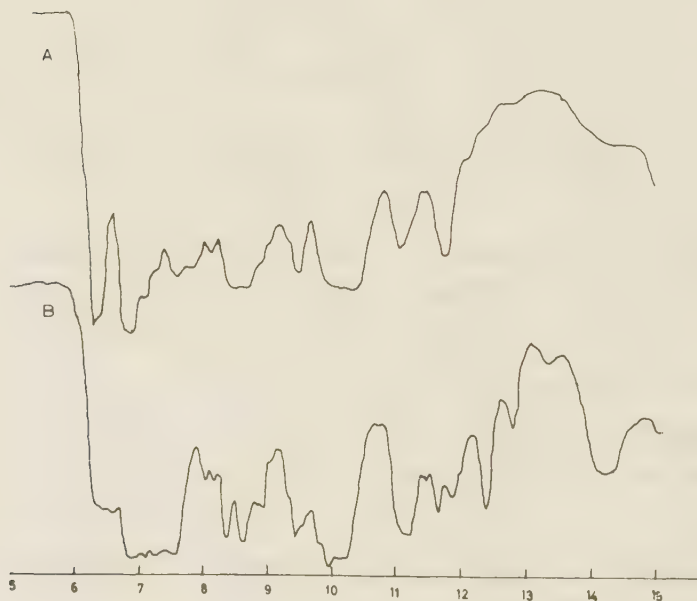


Abb. IR-Spektrum von $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2 \cdot 2 \text{GaCl}_3$

B sofort nach Darstellung aufgenommen, A nach 30 Min.

Versuch 29: Umsetzungen von $\text{MeB(NMe}_2)_2$ mit GaCl_3

a) Im Molverhältnis 1:2 in Pentan

Versuchsdurchführung wie 26a. Der weiße Niederschlag von $\text{MeB(NMe}_2)_2 \cdot 2 \text{ GaCl}_3$ wurde abgefrittet. Die Substanz zersetzte sich langsam zu einer zähen Schmiere.

Analyse: $\text{MeB(NMe}_2)_2 \cdot 2 \text{ GaCl}_3$, $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BCl}_6\text{Ga}_2\text{N}_2$ (466,19)

Cl	296,6	10x3,9 ml	46,6	45,58
----	-------	-----------	------	-------

N	296,6	5x2,65 ml	6,25	6,02
---	-------	-----------	------	------

b) Im Molverhältnis 1:1 in Pentan

Versuchsdurchführung wie in 26b. Es entstand ein weißer Niederschlag, der sich langsam zersetzte.

Analyse: $\text{MeB(NMe}_2)_2 \cdot \text{GaCl}_3$, $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BCl}_3\text{GaN}_2$ (290,10)

Cl	194,6	5x4,1 ml	37,4	36,68
----	-------	----------	------	-------

N	194,6	5x2,5 ml	9,0	9,64
---	-------	----------	-----	------

Versuch 30: Umsetzung von Me_2BNMe_2 mit GaCl_3 und AlBr_3

a) Ansatz: 0,7 g (8 mMol) Me_2BNMe_2

1,4 g (8 mMol) GaCl_3

Versuchsdurchführung wie in 26a. Der weiße, flockige Niederschlag wurde abgesaugt. Im trockenen Zustand zersetzte er sich zu einer grauen, zähen Masse.

Analyse: $\text{Me}_2\text{BNMe}_2 \cdot \text{GaCl}_3$, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BCl}_3\text{GaN}$

Cl	167,6	5x3,4 ml	41,3	40,72
----	-------	----------	------	-------

Ga	167,6	5x1,3 ml	27,0	26,73
----	-------	----------	------	-------

N	167,6	5x1,15 ml	4,8	5,36
---	-------	-----------	-----	------

b) "Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Umsetzung mit AlBr_3 erhalten. Das Produkt war jedoch noch instabiler (Al gef. 0,2, ber. 7,7%, Br 70,4, 68,2 N 8,1, 8,66%).

Versuch 3I: Thermolyse von $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$

4,0 g (10 mmol) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{GaCl}_3$ wurden im Ölpumpenvakuum langsam erhitzt. Die entstehenden Produkte wurden in zwei kleinen Fallen aufgefangen, von denen die zweite mit flüssiger Luft gekühlt war.

Ab einer Ölbadtemperatur von 120° sublimierten weiße Kristalle, die sich bei 150° rasch vermehrten, ohne das ein Schmelzen des "Adduktes" beobachtbar war. Gegen Ende der Pyrolyse ging ein zähes Öl über.

In der mit flüssiger Luft gekühlten Falle hatten sich nur einige Tropfen einer klaren Flüssigkeit, die bei 27° verdunstet sind (vermutlich Dimethyleamin) angesammelt. Die wachsartigen, weißen Kristalle wurden bei 120° resublimiert, änderten dabei aber ihre wachsähnliche Beschaffenheit nicht. Die Ausbeute betrug insgesamt 1,9 g.

Die Analysenergebnisse differierten für die bei verschiedenen Ansätzen erhaltenen Zerstellungsprodukte.

Die Werte lagen innerhalb folgender Grenzen: Cl 39-49%, Ga 35-42%, N 8,9-9,1%. Die Produkte waren alle frei von Bor , sie schmolzen zwischen 61 und 66°C .

Von dem bei 140 - 150° übergehenden Öl wurden stets nur Spuren erhalten, die nicht identifiziert werden konnten.

IR: 3215, 1408, 1255, 1104, 1064, 1012, 942, 840 und 815/cm.

Das Spektrum gleicht bis auf die erste Bande dem des $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$ weitgehend, sodaß naheliegt, daß das Hauptprodukt der Zersetzung $\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{NMe}_2)$ oder eines der unten angeführten Mischverbindungen ist.

Analysenwerte einiger möglicher Verbindungen seien kurz angegeben.

	Cl	Ga	N
$\text{Cl}_4\text{Ga}_2(\text{NMe}_2)_2$	38,4	37,8	7,56
$\text{Cl}_5\text{Ga}_2(\text{NMe}_2)$	49,3	38,8	3,88
$\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{H}(\text{NMe}_2)$	43,5	42,8	4,28
$\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{HNMe}_2$	48,0	31,4	6,38

Ähnliche Produkte wurden auch bei der Thermolyse von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2 \cdot 2 \text{GaCl}_3$, $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{GaCl}_3$ und $\text{Me}_2\text{BNMe}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ erhalten. Eine genauere Identifizierung der Pyrolyseprodukte mißlang auch in diesen Fällen.

3.7 Enthalogenisierungen von Bis(dialkylamino)-chloro-alanen

Versuch 32: Enthalogenisierung von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ mit Na/K

a) in Petroläther (Kp. 90-100°)

Ansatz: 3,65 g (24,3 mmol) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

1,0 g (25 mmol) K; 0,2 g (9 mmol) Na

Das Aminoalan wurde in 100 ml Petroläther gelöst, mit der Legierung versetzt und 12 Std. unter Rückfluß gerührt. Der Niederschlag hatte die für KCl-Bildung typische, blau-

schwarze Farbe angenommen. Er wurde abgefrittet, das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand sublimiert.

Ausbeute: Rohprodukt 2,8 g (75%)

nach der Sublimation 2,1 g (58%) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$
(identifiziert durch IR-Spektrum und Analyse: Cl gef. 24,4, ber. 23,54%, N gef. 18,0, ber. 18,6%).

Da der Sublimationsrückstand bei der Hydrolyse keinen Wasserstoff entwickelte (also nur $\text{Al}(\text{III})$ enthielt), wurde er nicht näher untersucht.

b) Ohne Lösungsmittel

Ansatz: 4 g (26,5 mmol) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

2 g (50 mmol) K, 0,4 g (18 mmol) Na

Die Substanzen wurden 5 Std. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde "Äther zum Lösen hinzugefügt und nach erfolgter Trennung wieder verjagt.

Ausbeute: Rohprodukt 2,6 g (65%)

nach der Sublimation: 50% $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{Al}:\text{Cl}=\text{I}:\text{I},09$)

Versuch 33: Enthalogenisierung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlCl}$ in Pyridin mit Li

Ansatz: 9,3 g (61,8 mmol) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

5 g (62,5 mmol) Pyridin

1 g (140 mmol) Li

Das Alan wurde in 100 ml "Äther gelöst, mit Pyridin versetzt, das Li in Form dünner Blättchen zugegeben und 8 Std. kräftig gerührt. Die Lösung färbte sich bald dunkelblau

und es bildete sich ein blauschwarzer Niederschlag. Dieser wurde abgefrittet. Mit THF und Benzol ließ sich nichts extrahieren.

Eine Verhältnisanalyse der Lösung ergab:

H ₂	p: 8 V: 107 t: 18	0,046 mMol
Al	5x1,75 ml	0,88 mMol
Cl	10x1,7 ml	1,7 mMol
N	5x3,2 ml	1,6 mMol

Der Analyse zufolge liegt also nur dreiwertiges Al vor, neben LiCl.

Das Filtrat hatte sich beim Abfritten zunächst entfärbt, über Nacht jedoch die blaue Farbe wieder angenommen.

Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand im HV destilliert. Bei einer Badtemperatur von 100° ging eine farblose Flüssigkeit über, die zum Teil kristallin erstarrte.

Nach ca 2 Std. färbte sie sich langsam wieder blau.

Verhältnisanalyse:

			Verh.
H ₂	p: 37 V: 107,5 t: 22	0,216 mMol	
Al	10x12,8 ml	12,8 mMol	1
Cl	10x12,35 ml	12,35 mMol	0,97
N	12,5x22,6 ml	28,2 mMol	2,2

Ein ESR-Spektrum, Abbildung 5, Seite 72, der blauen Lösung ergab ein Signal für ein freies Elektron. Durch kurzes Lüften des Stopfens entfärbte Lösungen zeigten kein Signal. Nach Stehen über Nacht wieder Blaufärbung und ESR-Signal beobachtbar.

Der tiefblaue Destillationsrückstand war in THF und Benzol unlöslich, bei seiner Hydrolyse wird aber kein Wasserstoff entwickelt.

Auch Versuche, die Reduktion in Pyridin direkt durchzuführen brachten keine besseren Ergebnisse. Versuche, das $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ in Gegenwart von NMe_3 oder PPh_3 zu enthalogenieren, brachten keine positiven Resultate.

Versuch 34: Enthalogenierung von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ mit

Na_2 -Tetraphenyläthyliden (TPA'')-Lösung

Ansatz: 2,75 g (18,3 mMol) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

0,268 molare Na_2 - TPA'' -Lösung

Das Alan wurde in 100 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur ^{a)} die tiefrot gefärbte Na_2 - TPA'' -Lösung zugetropft. Sie schlug sofort nach braun um. Nach Zugabe von 70 ml (18,8 mMol) Na_2 - TPA'' -Lösung blieb ein Rotstich der Lösung auch bei kurzem Rückflußkochen erhalten. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Äther gewaschen und analysiert (980 mg Auswaage, davon 900 mg (17,1 mMol) NaCl (95%)).

Aus dem eingeeengten Filtrat fiel bei Zugabe von Pentan ein Niederschlag von TPA'' , der aus Benzol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 810 mg (2,4 mMol) TPA'' (IR-Spektrenvergleich, Fp: 223-224°, Lit. 227° ⁸⁶⁾).

Verjagen des Lösungsmittels vom neuen Filtrat ließ ein braunes Pulver (3 g, 58%) zurück. Das durch Umfällen aus

a) Vorversuche hatten ergeben, daß bei Temperaturen unter 0° nur eine sehr langsame Reaktion stattfindet.

"Äther-Petroläther gereinigtes Produkt reduzierte AgNO_3 nicht und veränderte sich auch bis 200° nicht mehr.

Analyse: $(\text{Ph}_2\text{C}-\text{CPh}_2)[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2]_2$, $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Al}_2\text{N}_4$ (562,75)

Al	I53,0	2,5x2,1 ml	9,3	9,62	I (Verh.)
N	I53,0	5x2,05 ml	9,5	9,98	I,95
MG	I41,1	0,062 $^\circ$	531		

Bei der Hydrolyse wurde kein H_2 entwickelt, auch Cl^- ließ sich nicht nachweisen.

Eine größere Menge des Produktes wurde hydrolysiert, das H_2O -unlösliche abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert: FP: $195-197^\circ$, Lit. Tetraphenyläthan 210° ⁸⁶). Im IR-Spektrum deutliche Banden für aliphatische CH bei $2907/\text{cm}$, aromatische CH bei $3030/\text{cm}$.

Versuch 35: Enthalogenierung von $\text{ClAl}(\text{NPr}_2^1)_2$ mit

Na_2 -TPÄ-Lösung

Ansatz: 3 g (II,5 mMol) $\text{ClAl}(\text{NPr}_2^1)_2$

0,4 molare Na_2 -TPÄ-Lösung

Das Alan wurde in 30 ml THF gelöst und bei 0° durch Zutropfen der Na_2 -TPÄ-Lösung enthalogeniert. Aber auch nach Zusatz von 29 ml (II,5 mMol) Na_2 -TPÄ-Lösung färbte sich die tiefrote Lösung weiter dunkelbraun und bis zu einem Zusatz von 60 ml (25 mMol) war kein Endpunkt zu erkennen.

In einem zweiten Versuch wurde daher bei -78° II,5 mMol Alan mit 29 ml (II,5 mMol) Na_2 -TPÄ-Lösung versetzt und

4 Std. gerührt. Vom Unlöslichen (grau, schmierig) wurde abzentrifugiert und das Lösungsmittel verjagt, wobei eine braune Schmiere zurückblieb, die AgNO_3 nicht reduzierte, jedoch noch Cl^- enthielt. Beim Lösen in Pentan blieb TPA^{II} zurück (Fp: gef. $218-220^\circ$, Lit. 227°). Aus der Pentanlösung ließen sich keine kristallinen Produkte gewinnen.

Versuch 36: Enthalogenisierung von ClAl SC(S)NMe_2 mit Na_2 - TPA^{II} -Lösung

Ansatz: 1,8 g (6 mmol) $\text{ClAl [SC(S)NMe}_2\text{]}_2$
0,4 molare Na_2 - TPA^{II} -Lösung

Das Alan-Derivat wurde in 25 ml THF gelöst und bei -78° tropfenweise mit Na_2 - TPA^{II} versetzt. Die Titration mit der Na_2 - TPA^{II} -Lösung benötigte 14 ml (5,6 mmol). Nach dem Abzentrifugieren und Verjagen des Lösungsmittels wurde ein schwach gelbes Pulver erhalten, das H_2S -ähnlich roch und AgNO_3 nicht reduzierte. Bis $150-170^\circ$ Badtemperatur war keine Zersetzung erkennbar, und bis 220° ließ sich kein TPA^{II} absublimieren.

Analyse: $(\text{Ph}_2\text{C-CPh}_2) [\text{Al(SC(S)NMe}_2\text{)}_2]_2$, $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Al}_2\text{N}_4\text{S}_8$ (562,75)

Al	166,1	3,9 ml	6,3	6,23
----	-------	--------	-----	------

N	171,5	7,3 ml	6,0	6,46
---	-------	--------	-----	------

Cl	171,5	-		
----	-------	---	--	--

Al:N=1:1,84

Ausbeute: ca 800 mg (15%)

Versuch 37: Enthalo^{II}genierung von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{Na}_2\text{-TPA}^{\text{II}}$ -Lösung in Gegenwart von Pyridin

Ansatz: 4,1 g (27,2 mMol) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

2,5 g (31 mMol) Pyridin

0,31 molare $\text{Na}_2\text{-TPA}^{\text{II}}$ -Lösung

Das Alan-Derivat wurde zusammen mit Pyridin in 50 ml THF gelöst und die $\text{Na}_2\text{-TPA}^{\text{II}}$ -Lösung zugetropft. Im Gegensatz zu Versuch 34 erfolgte rasche Entfärbung, jedoch war auch nach Zusatz einer äquimolaren Menge Red.-Mittel die Reaktion noch nicht beendet (reines Pyridin reagiert nicht mit $\text{Na}_2\text{-TPA}^{\text{II}}$ -Lösung¹). Nach Stoppen der Reaktion zentrifugierte man in einer vorgekühlten Zentrifuge rasch ab. Die hellgelbe Lösung verfestigte sich über Nacht bei -78° zu einem Gel. Beim Auftauen auf ZT wurde es dünnflüssig und färbte sich intensiv dunkelblau. Aus der Lösung fiel langsam, beim Versetzen mit Pentan rasch, ein dunkelblauer Niederschlag aus, der sich auch in einem ^{II}Überschuß von THF nicht mehr löste.

Beim Einengen der THF-Lösung erhielt man 2,1 g (45%) TPA^{II} (Fp: $220\text{-}222^\circ$, Lit. 227° , IR-Spektrenvergleich).

Analyse des blauen Produktes:

					Verh.
H ₂	I59,9	p: 59 V: I09 t: 2I	0,352 mMol		0,47
Al	I59,9	5xI,5 ml	0,75 mMol	I	
N	I59,9	5x4,I ml	2,05 mMol	2,74	
Cl	I59,9	5x0,5 ml	0,25 mMol		

Die Substanz veränderte sich im geschlossenen Röhrchen

bis 300° nicht. An der Luft verfärbte sie sich rasch orange. Der Analyse nach handelt es sich wohl weitgehend um das Radikal $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Al}\cdot\text{Pyridin}$.

Umsetzungen von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{Na}_2\text{-TPA}''$ in Gegenwart von NMe_3 und PPh_3 lieferten keine stabilen Radikale.

Versuch 38: Thermolyse von $\text{HAL}(\text{NMe}_2)_2$

1,98 g (17 mmol) $\text{HAL}(\text{NMe}_2)_2$ wurden bei 600 Torr N_2 in einer HV-Apparatur auf 240° erhitzt. Die Schmelze veränderte sich in 3 Std. nicht und nach dem Abkühlen auf ZT konnte keine H_2 -Entwicklung oder Me_2NH -Abspaltung festgestellt werden.

In einem zweiten Versuch wurden 4,18 g (36 mmol) $\text{HAL}(\text{NMe}_2)_2$ im Bombenrohr 4 Std. auf 280° erhitzt. Dabei bildete sich ein Metallspiegel. Das entstandene H_2 konnte wegen eines Bruchs an der Versuchsanordnung nicht bestimmt werden. Der Inhalt des Bombenrohres wurde mit Äther gelöst und bei der Sublimation 3,1 g (75%) $\text{HAL}(\text{NMe}_2)_2$ zurück erhalten.

3.8 Reaktionen von " GaCl_2 " mit Alkalimetallamiden

Versuch 39: Umsetzung von Ga_2Cl_4 mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$

Ansatz: 6,6 g (23,4 mmol) Ga_2Cl_4

19 g (104 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$

Das $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde in 200 ml Benzol gelöst, bei -70°C GaCl_3 in 50 ml Toluol zugetropft und 8 Std. bei -40° gerührt. Der gebildete Niederschlag ließ sich von der grün-

schwarzen Lösung nicht abfritten. Er wurde deshalb in einer mit festem CO_2 vorgekühlten Zentrifuge abgetrennt. Beim Erwärmen der geklärten Lösung auf ZT (das Lsm. läßt sich bei -40° nicht entfernen) wurde sie in kurzer Zeit hellorange. Aus der Lösung fielen langsam gelbe Kristalle aus, die sich mit einer dunkel gefärbten, schleimigen Phase überzogen. Nach 12 Std. wurde die Lösung vorsichtig abpipettiert, das Toluol verjagt und die zurückgebliebene hellbraune Masse mit 100 ml Pentan digeriert, vom Unlöslichen $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ abfiltriert und die nach dem Einengen und Kühlen auf -78° entstandenen weißen Kristalle abgefrittet.

Ausbeute: 1,2 g ($\sim 5\%$) $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (durch IR und PMR-Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert).

Das abgezogene Toluol enthielt kein ClSiMe_3 .

Durch wiederholtes Aufschlemmen wurde versucht, die beiden festen Phasen (gelbe Kristalle(I), brauner Schlamm(II)) zu trennen, was teilweise gelang.

Ausbeute: 400 mg I, 1,7 g II

Analyse von I:

					Verh.
H_2	217,3	p: 25 V: 359 t: 20	2,24	0,78	
Ga	217,3	5xI,25 ml	20,2	I,0	
Cl	217,3	10xI,1 ml	17,8	I,76	
N	217,3	5xI,3 ml	4,2	I,04	

Das Produkt enthielt also im wesentlichen $\text{Ga}(\text{II})$.

Nimmt man als Hauptverunreinigung NaCl an, so legt die Analyse als Produkt $\text{GaCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ nahe.

Analyse von II: die Analyse ergab keine vernünftigen Werte
581 mg Einwaage enthielten:

Ga: 0,3 mMol, N: 0,7 mMol, Cl: 6,5 mMol, H_2 : 0,06 mMol
d.h. es dürfte sich in der Hauptsache um NaCl handeln,
das mit einer Ga(III)-Verbindung vermischt war.

Versuch 40: Umsetzung von Ga_2Cl_4 mit LiNMe_2

Ansatz: 6 g (21 mMol) Ga_2Cl_4
46 mMol LiNMe_2

Die Suspension von LiNMe_2 , aus 46 mMol einer Lithium-
butyllösung in Toluol hergestellt, wurde auf -70° gekühlt
und das Galliumchlorid (in 50 ml Toluol) eingetropft. Die
Lösung verfärbte sich sofort schwarz. Nach 10 stdg. Rühren
bei -30 bis -40° wurde in der Kühlfritte das Unlösliche
abgetrennt und die tiefschwarze Lösung wie folgt untersucht:

I) Verhältnisanalyse (aus 20 ml Lösung):

H_2	p: 18,5 V: 359 t: 20	0,36 mMol
Ga	5x1,55 ml	0,78 mMol
Cl	5x0,12 ml	0,06 mMol
N	10x3,7 ml	3,7 mMol

Sie enthielt also eindeutig Ga(II).

II) Ein Teil wurde auf ZT erwärmt, wobei die Farbe nach
hellgelb umschlug und sich an der Glaswand ein Metallspiegel
bildete. Auch nach dem Umfallen der hellgelben Lösung schied

sich weiteres Ga-Metall ab, besonders rasch beim Einengen der Lösung.

III) Ein dritter Teil wurde 8 Tage bei -78° aufbewahrt. Die schwarze Farbe blieb dabei erhalten, es kam zu keiner Metallabscheidung. Wurde sie im Dunkeln auf ZT erwärmt so entfärbte sie sich auch hier unter Metallabscheidung.

Nach dem Entfernen des Toluols blieb ein hochviskoser, dunkelbrauner Rückstand, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Eine Verhältnisanalyse einer Pentanlösung ergab:

			Verh.
H ₂	p: 3 V: 360	0,058 mMol	
Ga	2x2,05	1,03 mMol	I
Cl	nur schwache Opaleszenz		
N	5x6,8	3,4 mMol	3,3

d.h. das Gallium lag nun als Ga(III) vor.

3.9 Umsetzungen von Dimethylaminoalanen mit Tetrakis(dimethylamino)-diboran (4)

Versuch 4I: Umsetzung von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$

Ansatz: 10 g (66,4 mMol) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

5 ml (4,25 g, 21,5 mMol) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$

Die Komponenten wurden in einem mit Luftkühler versehenen Kolben im Ölbad 10 Std. auf $240-250^{\circ}$ erhitzt.^{a)} Die Lösung

a) Vorversuche zeigten, daß $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ in die Reaktion nicht eingreift (höchstens unter Bildung von kurzlebigen Zwischenprodukten. Daher wurde nicht die, für die zunächst erwartete Reaktion benötigte Menge Diborverbindung eingesetzt:



färbte sich braun, es entstanden große Kristalle.

Noch in der Hitze wurde die flüssige Phase (I) abdekantiert (4,35 g). Zurück blieben Kristalle in braunem Schlamm (II).

I ergab bei der Destillation 3,7 g $B_2(NMe_2)_4$ (87%)

Nachgewiesen durch IR- und PMR-Spektrenvergleich.

II ergab bei der Sublimation (bis 140° , HV) 1,65 g (16,5%)

$ClAl(NMe_2)_2$, nachgewiesen durch IR-Spektrenvergleich, und

Cl-Analyse: gef. 25,4, ber. 23,54%.

Der Sublimationsrückstand löste sich fast vollständig in Benzol. Zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol lieferte 4,3 g (43%) kristallines $Cl_4Al_4(NMe_2)_4(NMe)_2$, dessen PMR-Spektrum sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr veränderte. (Das PMR-Spektrum des Rohprodukts enthielt z. B. noch Signale im Bereich von $Al-CH_3$).

Die Verbindung löst sich in Benzol, CCl_4 , $HCCl_3$ und Äther und ist in Pentan unlöslich. Unter N_2 ist sie monatelang haltbar ($ClAl(NMe_2)_2$ und $Al(NMe_2)_3$ zersetzen sich langsam im N_2 -Kolben). In verd. Säuren löst sie sich langsam auf ($ClAl(NMe_2)_2$ reagiert mit H_2O unter heftigem Zischen).

Im HV sublimiert sie bei ca 220° unzersetzt (IR-PMR-Spektren, Cl-Analyse gef. 30,1%).

Fp: Bis 340° nur leichte Gelbfärbung

Analyse: $\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Al}_4\text{Cl}_4\text{N}_6$ (484, I7)

C			Verbrennung ^{a)}	23,08	24,81
H				5,8	6,25
N				15,97	17,36
	I89,1	5x4,6 ml	(Kjeldahl)	I7,0	
Al	I67,2	6I4,27 mg	(grav.Oxim)	2I,6	22,29
Cl	I26,8	I7,75 cm ^{b)}	(Potent.)	29,0	29,29
MG	70,2	0,03I _O ^O	(kryosk. in	526	
	209,8	0,109 _O ^O	Benzol)	445	
				504 ^{d)}	
				484 ^{c)}	

a) laut Angabe, nahm die Substanz auf der Waage an Gewicht zu, in allen Fällen ein absoluter Fehler von -6,5 bis -7,5%

N:C:H: gef. I,0:I,69:5,08;

ber. I,0:I,67:5,00.

b) I cm = 2,07 mg Cl^-

c) Massenspektrometrisch, für das höchste Signal der Gruppe

d) Osmometrisch in CCl_4

IR: Das IR-Spektrum weist keine Ähnlichkeit mehr mit dem des Ausgangsproduktes auf (siehe Tab. 9).

Tabelle 9: IR-Spektren von $\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$ und $\text{Cl}_2\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_4$ in Nujolsuspension, im Bereich von 1450 bis 400/cm

$\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$	$\text{Cl}_2\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_4$
I408 s	I410 s
I224 s	I276 st
II63 m	I234 m
I092 m	II66 Sch
I053 st	II49 st
I016 st	III4 st
I006 s	I072 m
	I034 st
	981 st
	914 Sch
888 st	890 st
816 st	824 m
	660 st
620 m	616 s
594 st	592 s
547 s	566 st, b
468 m	496 s
443 m	467 st
406 m	

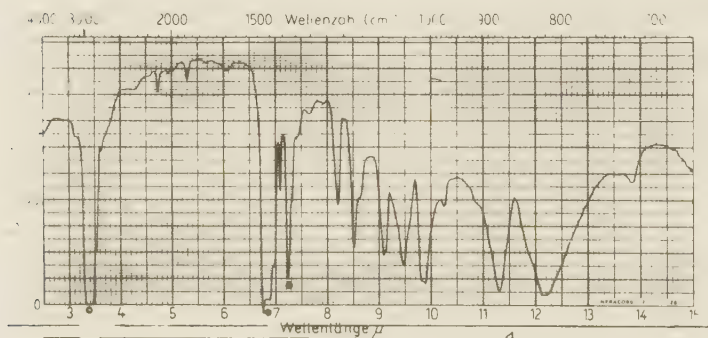


Abb. I3

IR-Spektrum von $\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$

Versuch 42: Umsetzung von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ in $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$

Ansatz: 6 g (40 mmol) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

5 ml (4,15 g, 29 mmol) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$

Die Komponenten wurden wie vorstehend 10 Std. auf 180-190° erhitzt. Es trat Braunfärbung auf.

Durch Destillation im Wasserstrahlvakuum erhielt man 3,9 g (94%) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ zurück (IR-, PMR-Spektrenvergleich).

Durch Sublimation des Rückstandes im HV (80-100° Badtemperatur) wurden 5,1 g (85%) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ erhalten (IR-Spektrenvergleich, Cl-Analyse: gef. 23,1, im Ausgangsprodukt 22,5%).

Aus dem dann noch verbliebenen Rückstand extrahierte Benzol ca 210 mg $\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$, das nach IR-, PMR-Spektren und der Cl-Analyse (gef. 29,9%) mit dem im Versuch 41 erhaltenen Produkt identisch war.

Versuch 43: Erhitzen von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$

9,3 g (61,5 mmol) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ wurden auf 230-250° erhitzt.

Nach 12 Std. war die Schmelze gelb gefärbt.

Sublimation im HV erbrachte 8,1 g (87%) $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ (IR-Spektrenvergleich, Cl-Analyse: gef. 22,9, im Ausgangsprodukt 22,5%).

Aus dem Sublimationsrückstand löste Benzol 650 mg (8,5%) kristallines $\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$, das durch IR-, PMR-Spektren und Analyse charakterisiert wurde.

Analyse: $\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Al}_4\text{Cl}_4\text{N}_6$ (484,17)

Cl	148,6	12,5x1,0 ml	30,0	29,29
N	148,6	5x3,6 ml	16,95	17,36

Versuch 44: Umsetzung von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$

Ansatz: II g (69 mMol) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$

5 ml (4,25 g, 21,5 mMol) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$

Die Komponenten wurden 8 Std. auf $230\text{--}250^\circ$ erhitzt.

Die Lösung färbte sich dunkel. Die Destillation ergab 3,8 g ($\sim 90\%$) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ (IR-Spektrenvergleich). Danach sublimierte im HV bei 90° 7,6 g (69%) $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ (IR-Spektrenvergleich, Fp: $85\text{--}86^\circ$, Lit. $87\text{--}88^\circ$).

Aus dem bei 25° glasig erstarrten Rückstand ließen sich mit Benzol weitere 0,6 g $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ (5,5%) isolieren.

Anzeichen für eine Verbindung mit Al-B- oder Al-Al-Bindungen fanden sich nicht.

Versuch 45: Umsetzung von Me_6Al_2 mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$

(Nach Vorschrift von P.Schramm ⁷⁵)

Ansatz: 7,3 g (108 mMol) Me_3Al

7,3 g (38 mMol) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ wurde in einer HV-Falle vorgelegt, mit flüssiger Luft gekühlt und Al_2Me_6 aufkondensiert. Im Eisbad wurde aufgetaut, wobei sich die Reaktionsmischung über grün nach dunkelrot verfärbte. Nach I Std. wurden die bei $20\text{--}25^\circ$ im HV flüchtigen Anteile innerhalb von 12 Std. abkondensiert. Dabei wurden 5,2 g (69% des eingesetzten B) Me_2BNMe_2 (PMR-, ¹¹B-NMR-, IR-Spektrum) erhalten. Bei $40\text{--}50^\circ$ sublimierten in 5 Std. 4,4 g (40% des eingesetzten Al) $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$ ab (PMR-, IR-Spektrenvergleich).

Der nun noch verbliebene Rückstand wurde in Pentan aufgenommen, vom Unlöslichen abgefrittet (geringe Menge) und die Lösung mit CO_2 -Methanol gekühlt. Die ausgefallenen hellgelben Kristalle bestanden gemäß PMR- und IR-Spektrum zum größten Teil aus $(\text{Me}_2\text{AlNMe}_2)_2$, dessen Signale waren allerdings im Abstand von 0,05-0,15 ppm von breiten Signalen einer weiteren Substanz begleitet, deren Menge bei weiteren Fällungen zunahm (insgesamt gelangen 4 Fällungen). PMR-Aufnahmen des jeweils in Pentan noch gelösten Anteiles, zeigte eine langsame Abnahme der Intensität der $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$ -Signale im Vergleich zu den hier dominierenden Signalen bei niederen Feldern (siehe Abb.I4).

Alle durch Fällung erhaltenen Festprodukte erwiesen sich als verunreinigtes $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$. Daher wurde das Pentan des Filtrates vollständig abgezogen (10 Std. HV, ZT) und das zurückgebliebene Harz (4,2 g) untersucht. Es war stark hygroskopisch, farbte die Flamme grün und reduzierte AgNO_3 sofort. Ein ^{11}B -Spektrum in Benzol zeigte nur ein Signal bei -45,4 ppm. Das Massenspektrum einer benzolischen Lösung des Harzes zeigte beim Aufheizen bis zu 100° vor allem von $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$ und Me_2BNMe_2 herrührende Signale (Vergleich mit authentischen Proben). Daneben wurden nur zwei schwache Signale (unter 2% bezogen auf m/e $187=\text{Me}_3\text{Al}(\text{NMe}_2)_2^+$) gefunden, ein borfreies Fragment bei m/e 232 ($\text{H}_2\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_4$?) und ein borhaltiges bei m/e 256 ($(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Al-BMe-Al}(\text{NMe}_2)_2$?). Bei 100 facher Verstärkung ließen sich zahlreiche weitere

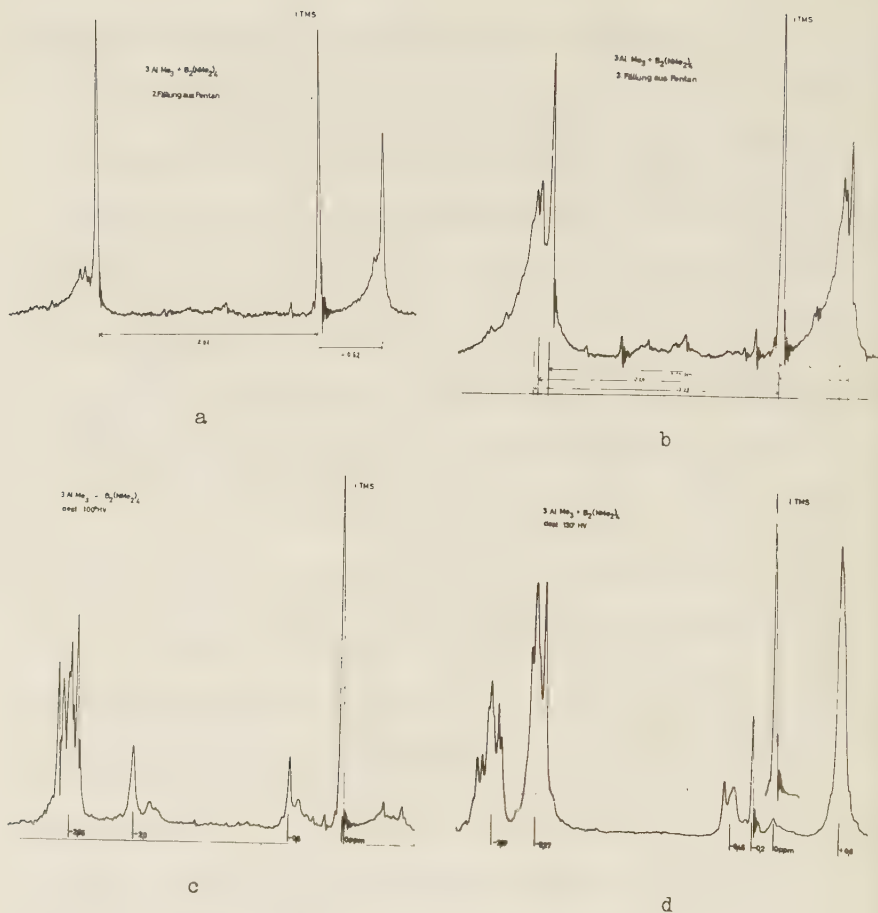


Abb.I4: PMR-Spektren der Umsetzung Me_6Al_2 mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$
a) 2. Pentanfällung, b) Rückstand der 3. Pentanfällung,
c) bei 100° im HV destillierendes Produkt, d) bei 130°
im HV destillierendes Produkt

Signale bis m/e 373 finden, die aber nicht sinnvoll zugeordnet werden konnten.

Mit einer ca 22 proz. benzolischen Lösung des Harzes wurde eine Verhältnisanalyse durchgeführt.

Gefunden wurden: H_2 : 3,58 mMol, CH_4 : 10,55 mMol, Al: 7,25 mMol, N: 7,75 mMol, B: 1,68 mMol,

d.h. $H_2:CH_4:Al:N:B = 2,13:6,3:4,3:4,6:1$

Nimmt man an, daß Bor als $Me_2B(NMe_2)$ vorliegt, so folgt für den Rest: $H_2:CH_4:Al:N = 1:2,43:2,02:1,75$, was auf eine Al-Subverbindung der mittleren Oxidationsstufe +2 hinweist.

Bei einer Destillation des Harzes wurden neben geringen Mengen von Me_2AlNMe_2 , zwei Fraktionen erhalten: bis 120° ca 3 Tropfen einer klaren Flüssigkeit, über 120° eine geringe Menge eines "Öles, das teilweise kristallisierte. Der Hauptteil zersetzte sich im Kolben. Die erhaltenen Mengen reichten nur zur Aufnahme von PMR-Spektren.

4 Zusammenfassung

4.I Aminoalane und -gallane

Die Umsetzung von 2 Mol Di-isopropylammoniumchlorid mit 1 Mol LiAlH_4 in Äther führt bei ZT zu $\text{HALCl}(\text{NPr}_2^i)$, hieraus erhält man $\text{ClAl}(\text{NPr}_2^i)$, durch Reaktion mit Isopropylamin unter relativ drastischen Bedingungen.

Tris(morpholino)-alan erhält man hingegen durch Umaminierung von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit Morpholin.

Eine Reindarstellung von $\text{MeAl}(\text{NMe}_2)_2$ gelang nicht, die Verbindung ließ sich nur PMR-spektroskopisch nachweisen.

Dialkylaminogallane erhält man durch Amidieren von GaCl_3 mit Alkalimetallamiden. Sie sind jedoch nicht aus Ga-Halogeniden durch Ligandenaustausch von GaCl_3 und Dimethylaminoboranen als Aminierungsreagens darstellbar, da sich die erhaltenen Addukte, ebenso wie die mit AlBr_3 , unübersichtlich zersetzen. Die Struktur der Addukte wird diskutiert.

Die Aminogallane sind dimer und entsprechen strukturell den homologen Aminoalanen.

Tris(bis-trimethylsilylamino)-gallan ist, wahrscheinlich sterisch bedingt, hingegen monomer.

IR-, PMR- und massenspektrometrische Untersuchungen an den Dimethylaminoalanen und -gallanen legen nahe, daß man die Bindungsverhältnisse der brückenständigen Dimethylaminogruppen nur ungenugend mit kovalent-koordinativer Bindung interpretieren kann.

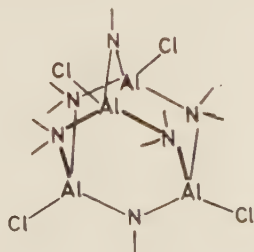
4.2 Reaktion von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit CS_2 und Carbonylverbindungen

Tris(dimethylamino)-alan reagiert mit polaren Doppelbindungen. Die Reaktion mit CS_2 führt zu Dithiocarbaminatoalanan. Reaktionen mit Ketonen und Aldehyden liefern Aminale bzw. Enamine. Dabei gelang es auch, Diendiamine aus Di-ketonen darzustellen. Umsetzungen mit Benzoin führten zu neuen heterocyclischen Aluminiumverbindungen. Carbon-säureester und $\text{Al}(\text{NR}_2)_3$ reagieren zu Säureamiden ab.

4.3 Subverbindungen des Aluminiums und Galliums

Die Enthalogenerung von Dialkylamino-chloro-alanen führte nicht zu Verbindungen mit kovalenten Al-Al-Bindungen. Zwar ist dieser Weg zu Subverbindungen des Aluminiums prinzipiell möglich, zumal Al-haltige Radikale nachge-wiesen wurden. Definierte Verbindungen konnten nicht iso-liert werden.

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ vermag $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ weder zu einer Verbindung mit Al-Al- noch Al-B-Bindung zu reduzieren. Bei der Reaktion fand vielmehr eine methylierende Entaminierung statt, unter der Bildung der Verbindung $\text{Cl}_4\text{Al}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$ nebenstehender Struktur.



Im Gegensatz zu Literaturangaben erhält man bei der Umsetzung von Al_2Me_6 mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ kein $\text{Al}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_3\text{Me}_6$, die bisher einzige Verbindung, die über kovalente Al-Al-Bindungen verfügen soll.

Hingegen lieferte die Amidierung von " GaCl_2 " bei tiefen Temperaturen chlorfreies " $\text{Ga}_2(\text{NMe}_2)_4$ ", das sich beim Erwärmen auf ZT disproportioniert.

5 Anhang

Massenspektren von Aminoboranen

•

Die Messungen wurden mit einer Ionenquelle von 70 eV des Atlas Massenspektrometers CH4 ausgeführt. Die Angaben in den Massenspektren sind wie folgt schematisiert:

1. Spalte: m/e der gefundenen Signale

2. Spalte: beobachtete Häufigkeit des Signals in %, bezogen auf das stärkste Signal

3. Spalte: gefundene Verhältnisse für die Isotopenverteilung.

Die berechneten Werte betragen für Moleküle, die nur ein B-Atom enthalten ($^{10}\text{B} = 20\%$, $^{11}\text{B} = 80\%$) $M: (M+1) = 1:4$

(M = Fragment aus den jeweils leichtesten Isotopen),

bei zwei B-Atomen, $M: (M+1): (M+2) = 1:8:16$, bei einem

B und einem Cl-Atom ($^{35}\text{Cl} = 75\%$, $^{37}\text{Cl} = 25\%$)

$M: (M+1): (M+2): (M+3): (M+4) = 1:4:0,33:1,33$.

Die Werte für ^{13}C , ^{15}N wurden nur in einzelnen Fällen

berechnet, da sie nur bei starken Signalen Bedeutung haben,

sie sind mit b) gekennzeichnet. Der berechnete Wert ist dann

jeweils am Ende der Tabelle angegeben

4. Spalte: die dem m/e Signal zugeordnete Formel des Fragments.

Positive Ladungen werden nur bei doppelt geladenen Ionen

angegeben. Sind mehrere Zuordnungsmöglichkeiten gegeben,

dann wurde durch Vergleich mit dem Abbau ähnlicher Ver-

bindungen die wahrscheinlichste angeführt.

Tab. I: Massenspektrum von $B(NMe_2)_3$ MG 143

I43	43	4	$(Me_2N)_3B$
I42	10,7	I	
I28	0,25		$(Me_2N)_2B(NMe)$
I27			
I00	4,5	4,7 ^{b)}	
99	100,0	3,8	$(Me_2N)_2B$
98	26,7	I	
85	7	3,7	$(Me_2N)BHNMe$
84		I	
83	I3	4	$(Me_2N)B(NCH_2)$
82		I	
71,5	I	4	$(Me_2N)_3B^{++}$
71		I	
70,5	6,3	4,2	$(Me_2N)B(MeNCH_2)_2^{++}$
70,0	7,9	I ; 4	$(Me_2N)BNH$ oder $(Me_2N)BMe$
69	1,6	I	
63,5	2,8	4	$(Me_2N)B(MeNCH_2)(NMe)^{++}$
63		I	
56	29	3,6	$(Me_2N)BH$
55	10	I ; 4	$(Me_2N)B$
54	0,5	I	
45	11,7		$HNMe_2$
44	19,6		NMe_2
42	9,2		$N(CH_2)_2$
28	16,4		NCH_2

Es werden nur Signale über 4% angegeben

b) 5,08

Tab. 2: Massenspektrum von $B_2(NMe_2)_4$ MG: I98

I98	16,2	2	$B_2(NMe_2)_4$
I97	8,1	1	
I83	5,9	2,1	$(Me_2N)_3B_2(NMe)$
I82	2,8	1	
I54	30,6	2,1	$(Me_2N)_3B_2$
I53	14,4	1	
I40	6,4	2	$(Me_2N)_2B_2HNMe$
I39	3,2	1	
I06	9,1	2,1	$(H_2C)_2N_2B_2$
I05	4,3	1	
99	I00	4	$(Me_2N)_2B$
98	24,8	1	
91	I9,3	kein Bor	?
70	5,6	4,3	$(Me_2N)BHN$
69	1,3	1	
58	11,3		Me_2NCH_2
56	28,2	4,4	$(Me_2N)BH$
55	6,4	1	
45	I9,3		$HNMe_2$
44	34,5		NMe_2
42	9,5		
28	52,7		$N=CH_2$

Tab. 3: Massenspektrum von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ MG: 176

I76	29,8	3,8	] $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ -H
I75	22,2	1 ; 4	
I74	3,6	I	
I61	5,9	3,9	$\text{PhB}(\text{NMe}_2)(\text{NMe})$
I60		I	
I32	28,1	4,1	$\text{PhB}(\text{NMe}_2)$
I31	6,9	I	
II8	4,0		$\text{PhB}(\text{HNMe})$
II7	5,9		$\text{PhB}(\text{NMe})$
II6	4,0		
99	4,1	4,1	$\text{B}(\text{NMe}_2)_2$
98	1,0	I	
45	100		HNMe_2
44	62		NMe_2
42	21,6		$\text{N}(\text{CH}_2)_2$
28	84		$\text{N}=\text{CH}_2$

Tab. 4: Massenspektrum von $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ MG: 134

I36	24,8	I		
I35	24,8	0,6	I	
I34	100	4	0,3	] $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ " -H
I33	73,5	1,3	4	
I32	9,6		I	
I21	I2	I,2		
I20	4	0,4		$\text{ClB}(\text{NMe}_2)(\text{NMe})$
I19	55	5,5		
I18	10	I		
99	65	3,7		$\text{B}(\text{NMe}_2)_2$
98	18	I		
92	28,8	I,33		$\text{ClB}(\text{NMe}_2)$
91	6,6	0,33		
90	101	4,7		
89	17,6	0,9		
67	5,6	I,44		$\text{ClB}(\text{MeNCH}_2)_2^{++}$
66,5	1,2	0,31		
66,0	16,0	4,1		
65,5	3,9	I		
58	11			$\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2$
56	43	4,8		Me_2NBH
55	8,8	I		
45	8,0			HNMe_2
44	70,5			NMe_2
42	25			$\text{N}(\text{CH}_2)_2$
28	28,2			$\text{N}=\text{CH}_2$

Tab. 5: Massenspektrum von $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ MG: 114

114	10,8	3,9	] MeB(NMe ₂) ₂ " -H
113	4,0	I 4	
112	0,3	I	
99	18,8	4,1	B(NMe ₂) ₂
98	4,6	I	
70	14,8	4,2	MeB(NMe ₂) oder (MeN)BNH
69	3,5	I	
56	7,4	4,3	(Me ₂ N)BH
55	1,7	I	
45	64,2		HNMe ₂
44	100		NMe ₂
43	13		MeNCH ₂
42	15		N(CH ₂) ₂
28	55		N=CH ₂

Tab. 6: Massenspektrum von $\text{MeB}(\text{NHMe})_2$ MG: 86

86	29,6	4,2	MeB(NHMe) ₂
85	7,1	I	
71	71	4,4	B(NHMe) ₂
70	16,1	I	
59	6,5		?
58	3,0		
55	24,8	3,9	(H ₂ N)B(NCH ₂)
54	6,4	I	
44	20,2	kein Bor	NMe ₂ ?
42	12,1	3,7	HB(NHMe)
41	3,5	I	
31	36,7		H ₂ NMe
30	100		HNMe
29	11,25		NMe
28	59,2		NCH ₂
27	11,8		?

Tab. 7: Massenspektrum von Me_2BNMe_2 MG: 85

85	55	3,6	Me_2BNMe_2
84	15,4	I	
71	4,1		$\left. \begin{array}{l} \text{MeBNMe}_2 \\ \text{H}_2\text{CBNMe}_2 \end{array} \right\}$
70	100	4	
69	59	I 4	
68	6,2	I	
56	29	4,15	HBNMe_2
55	7	I	
54	10,2	3,3	BMeNCH_2
53	3,2	I	
45	11,5		HNMe_2
44	32		NMe_2
43	18,7		MeNCH_2
42	28,4		
41	50,5		HBNMe
40	19,6		
39	10,7		BNCH_2
28	14,7		NCH_2
27	17,1		
26	8		

b) 3,6

Tab. 8: Massenspektrum von $\text{Me}_2\text{B}(\text{NHMe})$ MG: 71

71	17,8	3,4	$\text{Me}_2\text{B}(\text{NHMe})$
70	5,2	I	
56	100	4	$\text{MeB}(\text{NHMe})$
55	25,3	I	
42	3,5		$\text{HB}(\text{NHMe})$
41	7,5		HBNMe
40	5,2		BNCH_2
39	3,1		
31	6,9		H_2NCH_2
30	15,5		HNCH_3
28	15,5		NCH_2

Tab. 9: Massenspektrum von Me_2BNH_2 MG: 57

57	7,0	4,1	Me_2BNH_2
56	1,7	I	
42	100	4	MeBNH_2
41	24,5	I	
28	7,4	3,7	HBNH_2
27	2,0	I	
17	4,2		NH_3
16	2,8		NH_2

6 Literaturverzeichnis

- I) W.GERRARD, The Organic Chemistry of Boron S. 213
Academic Press London (1963).
- 2) R.I.BROTHERTON, A.L.Mc CLOSKEY, L.L.PETTERSON und
H.STEINBERG, J.Amer.chem.Soc. 82, 6242 (1960).
- 3) H.NÖTH und W.MEISTER, Chem.Ber. 94, 509 (1961).
- 4) P.W.FRITZ, Dissertation, Univ.München, 1963.
- 5) H.SCHICK, Dissertation, Univ.München, 1966.
- 6) G.ABELER, Dissertation, Univ.München, 1966.
- 7) K.F.HERMANNSDÖRFER, Dissertation, Univ.München, 1966.
- 8) N.DAVIDSON und H.C.BROWN, J.Amer.chem.Soc. 64, 316 (1942).
- 9) I.K.RUFF und M.F.HAWTHORNE, J.Amer.chem.Soc. 82, 2141
(1960),
83, 535 (1961).
- 10) I.K.RUFF, J.Amer.chem.Soc. 83, 1798 (1961).
83, 2836 (1961).
- II) I.K.RUFF, in CH.B.COLBURN, Developments in Inorganic
Nitrogen Chemistry, Elsevier Publishing Company, London,
Volume I (1966) 470.
- 12) A.MAY, Dissertation, Univ. München, 1955.
- 13) A.W.LAUBENGAYER und F.B.SCHIRMER, J.Amer.chem.Soc. 62,
1578 (1940).
- 14) G.GARTON und H.M.POWELL, J.Inorg.Nuclear Chem. 4, 84 (1957).
- 15) L.A.WOODWARD, G.GARTON und H.L.ROBERTS, J.Chem.Soc. London
1956, 3723.
- 16) N.N.GREENWOOD, I.WORRALL, J.Chem.Soc. London, 1958, 1680.
- 17) S.M.ALI, F.M.BREWER, J.CHADWICK und G.GARTON, J.Inorg.
Nuclear Chem. 2, 124 (1959).

- 18) R.C.CARLSTON, E.GRISWOLD und I.KLEINBERG, J.Amer.chem. Soc. 80, 1532 (1958).
- 19) G.E.COATES, M.L.H.GREEN, K.WADE, Organometallic Compounds, Volume I Third edition (1967), 350.
- 20) H.NÖTH und E.WIBERG, Fortschritte der chemischen Forschung, 8, 323 (1967).
- 21) E.WIBERG und A.MAY, Z.Naturforschg. 10b, 234 (1955).
- 22) K.MÖDRITZER, Dissertation, Univ.München, 1955.
- 23) N.R.FETTER und B.BARTOCHA, Canad.J.Chem. 40, 342 (1962).
- 24) K.A.KRAUS und E.TOONDER, J.Amer.chem.Soc. 55, 3547 (1933).
- 25) G.E.COATES, J.Chem.Soc. London , 1951, 2003.
- 26) H.L.FRIEDMANN und H.J.TRAUBE, J.Amer. chem.Soc. 72, 2236 (1950).
- 27) F.G.A.STONE, Chem.Rev. 58, 101 (1958).
- 28) P.A.CHOPARD und R.F.HUDSON, J.Inorg.Nuclear Chem. 25, 801 (1963).
- 29) N.N.GREENWOOD, E.J.F.ROSS und A.STORR, J.Chem.Soc. London , 1966A, 706.
- 30) I.I.EISCH und M.E.HEALY, J.Amer.chem.Soc. 86, 4221 (1964).
- 31) I.PUMP, E.G.ROCHOW und U.WANNAGAT, Ang.Chem. 75, 374 (1963).
- 32) I.K.RUFF, wie II) S. 493.
- 33) H.SCHMIDBAUR und F.SCHINDLER, Chem.Ber. 99, 2178 (1966).
- 34) H.W.SCHRÖTER und E.G.HOFFMANN, Ber.der Bunsengesellschaft 68, 627 (1964).
- 35) A.P.GRAY, Canad.J.Chem. 41, 1511 (1963).

- 36) O.T.BEACHLEY, G.E.COATES und G.KOHNSTAM, J.Chem.Soc.
London , 1965, 3248.
- 37) D.Y.YEE und R.EHRLICH, J.Inorg.Nuclear Chem. 27, 2681
(1965).
- 38) S.BROWNSTEIN und B.C.SMITH, J.Amer.chem.Soc. 82, 1000
(1960).
- 39) K.C.WILLIAMS und T.L.BROWN, J.Amer.chem.Soc. 88, 5460
(1966).
- 40) H.VAHRENKAMP, Dissertation, Univ.München, 1967.
- 41) H.SPIESECKE und W.G.SCHNEIDER, J.Chem.Phys. 35, 722 (1961).
- 42) I.A.POPLE, Proc.Roy.Soc. London A239, 550 (1957).
- 43) A.W.LAUBENGAYER, K.WADE und G.LENGRICK, Inorg.Chem. I,
634 (1962).
- 44) H.SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in
der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Heidelberg 1966.
- 45) G.SPITELLER, Massenspektrometrische Strukturanalyse
organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 46) N.DAVIDSON und H.C.BROWN, J.Amer.chem.Soc. 64, 316 (1942).
- 47) R.S.GOHLKI und J.W.LAFFERTY, Analyt.Chem. 34, 1281 (1962).
- 48) P.SCHWEITZER, Dissertation, Univ.München, 1965.
- 49) M.F.LAPPERT und B.BROKAI, J.Chem.Soc. London , 1963, 4223.
- 50) RANDALL, FOWLER, FUSON, DANGL, Infrared Determination of
Organic Structures (Van Nostrand, 1949).
- 51) C.MANNICH und H.DAVIDSON, Chem.Ber. 69, 2106 (1936).
- 52) R.RAPHAEL, Advances in Organic Chemistry, Methods and
Results Band 4 Kap.I.

- 53) H.v.HIRSCH, Chem. Ber., 100, 1289 (1967).
- 54) P.NELSON und A.PELTER, J.Chem.Soc.London, 1965, 5142.
- 55) H.NÖTH und J.LORBERTH, unveröffentlicht.
- 56) R.SCHROEN, Diplomarbeit, Univ.München, 1968.
- 57) H.WEINGARTEN und W.WHIST, J.Amer.chem.Soc. 88, 850 (1966).
- 58) J.Org.Chem. 31, 2874 (1966).
- 59) J.Org.Chem. 31, 4041 (1966).
- 60) J.Amer.chem.Soc. 89, 5974 (1967).
- 61) R.BURGADA, Ann.chim. 8, 347 (1963).
- 62) H.NÖTH, G.SCHMID und Y.CHUNG, Proceedings of the 8th
International Conference on Co-ordinate Chemistry p. 180,
Springer Verlag, Wien (1964).
- 63) M.F.LAPPERT und G.SRIVASTAVA, Inorg.Nuclear Chem.Letters
I, 53 (1965).
- 64) R.SCHELL, Diplomarbeit, Univ.München, 1967.
- 65) H.J.BECHER und H.T.BAECHLE, Z. für phys.Chem. N.F. 48,
359 (1966).
- 66) J.GEISLER, Diplomarbeit, Univ.Marburg, 1967.
- 67) G.SCHMID, H.NÖTH und J.DEBERITZ, Ang.Chem. 80, 282 (1968),
Int.Ed. 7, 293 (1968).
- 68) M.J.S.DEWAR und P.RONA, J.Amer.chem.Soc. 87, 5510 (1965).
- 69) Versuche von E.WIBERG et al. zit.von G.BÄHR, Naturfor-
schung und Medizin in Deutschland 24, 162 (1948).
- 70) I.DVORAK und V.FIC, Angew.Chem. 76, 712 (1964).
- 71) R.KÖSTER, G.BENEDIKT und H.W.SCHRÖTTER, Angew.Chem. 76,
649 (1964).

- 72) G.SCHMID, Dissertation, Univ.München, 1965.
- 73) G.v.STOLLBERG, Dissertation, Univ.München, 1961.
- 74) E.WIBERG und A.MAY, Z.Naturforschg. 10b, 234 (1955).
- 75) E.P.SCHRAMM, Inorg.Chem. 5, 1291 (1966).
- 76) R.J.BROTHERTON und L.L.PETTERSON, Inorg.Chem. 2, 423 (1963)
- 77) J.I.JONES und W.S.Mc Donald, Proc.Chem.Soc. London , 1962,
366.
- T.R.R.Mc DONALD und W.S.Mc DONALD, Proc.Chem.Soc. London .
1963, 382.
- 78) E.WIBERG und K.SCHUSTER, Z.anorg.allg.Chem. 213, 77 (1933).
- 79) R.J.BROTHERTON, A.L.Mc CLOSKEY, L.L.PETTERSON und
H.STEINBERG, J.Amer.chem.Soc. 82, 6242 (1960).
- 80) A.I.BANISTER, N.N.GREENWOOD, B.P.STRANGHAM und I.WALKER,
J.Chem.Soc. London , 1964, 995.
- 81) H.NÖTH und P.FRITZ, Z.anorg.allg.Chem. 322, 297 (1963).
- 82) K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, J.Amer.chem.Soc. 82, 4223
(1960).
- 83) GMELIN, Handbuch der anorganischen ChemiemSyst. Nr. 36
(1936).
- 84) U.WANNAGAT, Advances in Inorganic Chemistry, Band 6,
225 (1964).
- 85) N.N.GREENWOOD und I.J.WORALL, J.Chem.Soc. London , 1958,
1680.
- 86) Chemiker Kalender, Springer Verlag,Berlin, (1966).

LEBENS LAUF

Am 6. Januar 1939 wurde ich als Sohn des Mechanikermeisters Peter Konrad und seiner Ehefrau Anna, geb. Haschner in Kempten/Allgäu geboren.

Vom September 1945 bis Juli 1949 besuchte ich die Volksschule in Kempten, anschließend das Humanistische Gymnasium in Kempten, an dem ich im Juli 1958 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Wintersemester 1958/59 an studierte ich an der Universität München Chemie, legte im Juni 1961 meine Diplom-Vorprüfung und am 20. Februar 1964 die mündliche Diplom-Hauptprüfung ab. Vom Mai 1964 bis August 1965 begann ich an der Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Nöth mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit.

Sie wurde in der Zeit von September 1965 bis Oktober 1967 an der Universität Marburg fertiggestellt.

Seit September 1965 bin ich an dieser Hochschule mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

